



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITY

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ X VOL.

ВЫП. 4 (38) ISSUE

Декабрь 1973 December

ТАРТУ ★ TARTU

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
TARTU STATE UNIVERSITY

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ X VOL.

ВЫП. 4 (38) ISSUE

Декабрь 1973 December

ТАРТУ ★ TARTU

Редакционная коллегия:

Д. Халдна, И. Коппель, В. Палъм (отв. редактор)

Содержание

Т.К. Роджма, Ю.Л. Халдна, И.А. Коппель, Коэффициенты активности и сольватационные взаимо- действия в водных растворах серной и хлорной кислот.	885
Б.М. Ярмольк, О.М. Полумбрик, Г.Ф. Двор- ко, Реакция замещенных трифенилвердазилов с пере- кисью бензоила в ацетонитриле и хлороформе.....	893
Б.М. Ярмольк, О.М. Полумбрик, Г.Ф. Двор- ко, Реакция трифенилвердазила с п,п'-замещенными перекисями бензоила в бензоле и пропиленкарбонате..	901
А.Г. Сидякин, О.М. Полумбрик, Г.Ф. Двор- ко, Эффекты заместителя в реакциях окисления аро- матических аминов трифенилвердазильными солями.....	911
И.А. Коппель, А.И. Паю, В.О. Пихл, Корреляция параметров основности алифатических спиртов и прос- тых эфиров с константами заместителей.....	921
А.И. Коппель, А.И. Паю, Параметры основности уксусной и пропионовой кислот.....	937
В.Я. Файн, Константы заместителей в ряду антрахинона.	945
С.Ф. Бурейко, Г.С. Денисов, Кинетика реакций изотопного обмена водорода между спиртами и аминами в растворе CS_2	959
Б.А. Трофимов, С.Е. Коростова, Н.А. Не- доля, Т.К. Погодаева, М.Г. Ворон- ков, Электрофильное присоединение к органоокси- этенам XII. Особенности присоединения карбоновых кислот к н-бутоксиэтену.....	965
О.М. Полумбрик, Н.Г. Василькевич, В.А. Кузнецов, Полярографическое изучение трифенилвердазильных радикалов и их солей в ацетони- триле.....	981
А.Н. Худяков, А.Н. Волков, Б.А. Трофи- мов, О механизме кислотного гидролиза алкокси- бутенидов	987

- Е.Е. С о ч и л и н а, В.А. С а м о к и ш, Побочные реакции при взаимодействии фосфорорганических ингибиторов с холинэстеразами..... 999
- Б.И. И с т о м и н, В.А. П а л ь м, Применение ППЛ к стандартным термодинамическим характеристикам органических соединений II. Один вариант расчетной схемы для полнзамещенных производных алканов..... 1005
- Б.И. И с т о м и н, В.А. П а л ь м, Применение ППЛ к стандартным термодинамическим характеристикам органических соединений I2. Выделение из ΔH° вклада резонансного взаимодействия..... 1011
- Б.И. И с т о м и н, В.А. П а л ь м, Применение ППЛ к стандартным термодинамическим характеристикам органических соединений I3. Энтальпии образования соединений R_1 1025
- В.А. П а л ь м, Ю.Л. Х а л д н а, И.А. К о п п е л ь, Функции кислотности и сольватационные взаимодействия..... 1029
- Ю.Л. Х а л д н а, Криоскопия в моногидрате серной кислоты III. Вычисление концентрации недиссоциированной серной кислоты в ее жидком моногидрате..... 1043
- Ю.Л. Х а л д н а, Криоскопия в моногидрате серной кислоты IV. Приближенные уравнения для интерпретации результатов, учитывающие присутствие ионных пар..... 1051
- Л.М. Л и т в и н е н к о, Г.Д. Т и ц к и й, О.П. С т е п к о, Бифункциональный катализ фосфиновыми кислотами в реакциях бензоилфторида с первичными ариламинами..... 1061
- С.Н. С е м е н о в а, Л.П. Д е м е н т ь е в а, Т.И. Т е м н и к о в а, УФ- спектры арилсульфоновых эфиров замещенных бензоилов..... 1071
- С.Н. С е м е н о в а, Л.П. Д е м е н т ь е в а, Т.И. Т е м н и к о в а, Формолиз арилсульфоновых эфиров замещенных бензоилов..... 1079
- Н.А. К о г а н, А.И. Б а л а г у р о в а, М.И. В л а с о в а, Кинетика образования [4,5-в] индолы..... 1087

- Н.П. Душина, А.Г. Громаковская, Корреляция физико-химических констант анилидов ароматических карбоновых и сульфокислот от строения.....1095
- Б.Л. Воробьев, А.Л. Шапиро, Исследование равновесия реакций окиси этилена (ОЭ) и окиси пропилена (ОП) с галогидными солями щелочных металлов в водном растворе.....1111
- Б.Л. Воробьев, Т.Е. Жеско, А.Л. Шапиро, Кинетика и механизм реакций алкилгалогидринов с солями угольной кислоты.....1119

CONTENTS

T. R e d i m a, Ü. H m l d n a, and I. K o p p e l, Activity Coefficients of Weak Bases in Aqueous Acids and the Solute-Solvent Interactions	892
B. M. Y a r m o l u k, O. M. P o l u m b r i k, and G. F. D v o r k o, Reactions of Substituted Triphenylverdazyl Radicals with Benzoyl Peroxide in Acetonitrile and Chloroform	899
B. M. Y a r m o l u k, O. M. P o l u m b r i k, and G. F. D v o r k o, The Reaction of Triphenylver- dazyl Radical with p,p'-Substituted Benzoyl Per- oxides in Benzene and Propylene Carbonate	910
A. G. S i d y a k i n, O. M. P o l u m b r i k, and G. F. D v o r k o, The Substituent Effect on the Oxidation Reactions of Aromatic Amine with Tri- phenylverdazyl Salts	920
I. A. K o p p e l, A. I. P a j u, and V. O. P i h l, Correlation Analysis of Basicity Parameters of Aliphatic Alcohols and Ethers	935
I. A. K o p p e l, and A. I. P a j u, Basicity Para- meters of Acetic and Propionic Acids	943
V. Ya. F a i n, Substituent Constants for the An- thraquinone Series	957
S. F. B u r e i k o, and G. S. D e n i s s o v, Kinet- ics of Hydrogen Isotopic Exchange between Alcohols and Amines in CCl ₄ Solution	964
B. A. T r o f i m o v, S. E. K o r o s t o v a, N. A. N e d o l y a, T. K. P o g o d a y e v a, and M. G. V o r o n k o v, Electrophilic Addition to Organooxyethenes XII. The Features of Carboxyl- ic Acid Addition to n-Butoxyethene	979
O. M. P o l u m b r i k, N. G. V a s i l k e v i c h, and V. A. K u z n e t s o v, The Polarographic Investigation of Triphenylverdazyl Radicals and Their Salts in Acetonitrile	986

A. N. Khudyakova, A. N. Volkov, and B. A. Trofimov, On the Mechanism of the Acid-catalysed Hydrolysis of 1-Alkoxy-1-butene- -3-ines	997
E. E. Sochilina and V. A. Samokish, Side Reactions at the Interaction of Phosphor- organic Inhibitors with Cholinesterases	1004
B. I. Istomin and V. A. Palm, Application of PPL to Standard Thermodynamical Characteris- tics of Organic Compounds. 11. One of the Calcu- lation Schemes for Polysubstitution Derivatives of Alkanes	1010
B. I. Istomin and V. A. Palm, Application of PPL to Standard Thermodynamical Characteris- tics of Organic Compounds. 12. Separation of the Beaconance Interaction Term from ΔH_2^0	1024
B. I. Istomin and V. A. Palm, Application of PPL to Standard Thermodynamical Characteris- tics of Organic Compounds. 13. Formation Enthal- pies for Compounds RX_j	1028
V. A. Palm, Ü. L. Haldna, and I. A. Koppel, Acidity Functions and Solvent-Solute Interactions	1041
Ü. Haldna, Cryoscopic Measurements in $H_2O.H_2SO_4$ III An Estimation of the Concentration of Undis- sociated Sulphuric Acid in Liquid $H_2O.H_2SO_4$. . .	1050
Ü. Haldna, Cryoscopic Measurements in $H_2O.H_2SO_4$.. IV Corrected Approximate Equations for the Inter- pretation of Results	1060
L. M. Litvinenko, G. D. Titisky, and O. P. Stepko, Bifunctional Catalysis with Phosphinic Acids in Reactions of Benzoyl Fluo- ride with Primary Aryl Amines	1069
S. N. Semenov, L. P. Dementieva, and T. I. Temnikova, UV Spectra of Arylsul- fonic Esters of Substituted Benzoins	1078

- S. N. S e m e n o v a, L. P. D e m e n t i e v a, and
T. I. T e m n i k o v a, Formolysis of Arylsul-
fonic Esters of Substituted Benzoin s 1086
- N. A. K o g a n, A. I. B a l a g u r o v a, and
M. I. V l a s s o v a, Kinetics of Formation of
Dihydropyridazino-[4,5-b]- indols 1093
- N. P. L u s h i n a and A. G. G r o m a k o v s k a-
y a, Correlation Between Physico-chemical Con-
stants and Structure of Anilides of Aromatic
Carboxylic or Sulphonic Acids 1110
- B. L. V o r o b i o v and A. L. S h a p i r o, In-
vestigation on Equilibrium of Reactions of Ethy-
lene Oxide or Propylene Oxide with Halogenides
of Alkali Metals in Aqueous Solution 1117
- B. L. V o r o b i o v, T. E. Z h e s k o, and
A. L. S h a p i r o, Kinetics and Mechanism of
Reactions of Alkylene Haloid Hydrines with Salts
of Carbonic Acid 1127

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ И СОЛЬВАТАЦИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ И ХЛОРНОЙ КИСЛОТ

Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна, И.А.Коппель

Тартуский государственный университет, лаборатория
химической кинетики и катализа, г. Тарту Эст. ССР

Поступило 14 сентября 1973 г.

Проведена количественная корреляция коэффициентов активности некоторых органических соединений в системах вода-серная кислота и вода-хлорная кислота в рамках общего уравнения для учета влияния неспецифических и специфических сольватационных взаимодействий на физико-химические свойства растворенных частиц.

Для количественного учета влияния неспецифических и специфических сольватационных взаимодействий на различные физико-химические свойства растворенных частиц в работах^{1,2} предложено уравнение

$$A = A_0 + \gamma Y + \rho P + \epsilon E + bV \quad (1)$$

где A и A_0 количественная характеристика ($\log k, \Delta$) и т.д.) изучаемого процесса в данной и стандартной средах, соответственно; $\gamma, \rho, \epsilon, b$ параметры полярности (функция от диэлектрической проницаемости ϵ среды), поляризуемости (функция от показателя преломления n среды), электрофильности и нуклеофильности растворителя, соответственно; γ, ρ, ϵ и b — постоянные, характеризующие данный процесс. Проверка применимости уравнения (1) осуществлена на примере различных процессов в сериях индивидуальных (однокомпонентных) растворителей. До сих пор не предприняты попытки применять

уравнение (I) к многокомпонентным (в частности, к бинарным) растворителям. Поскольку нами недавно определены параметры относительной электрофильности ϵ^3 и нуклеофильности ϵ^4 систем вода-серная кислота и вода-хлорная кислота, то оказывается возможным провести анализ зависимостей коэффициентов активности (f_B) непротонированной формы некоторых слабых оснований от состава бинарной смеси вода-минеральная кислота в рамках уравнения (I). При этом следует сразу оговорить, что ввиду пренебрежения разницей в размерах молекул растворенного вещества и среды (энергия образования дырки), уравнение (I) применительно к параметрам типа коэффициентов активности растворенного вещества может оказаться лишь грубым приближением или вообще неприменимым.

Серьезные формальные ограничения налагаются на проверку применимости уравнения (I) к данному случаю из-за сильной взаимной закоррелированности значений параметров ΔY , ΔP , ΔE и ΔV (где $\Delta Y = Y - Y_{H_2O}$ и т.д.) для систем серная кислота-вода и хлорная кислота-вода. Как явствует из таблицы I, для первой системы кроме однопараметровых корреляций типа

$$A = A_0 + u \Delta Y \quad (2)$$

$$A = A_0 + p \Delta P \quad (3)$$

$$A = A_0 + e \Delta E \quad (4)$$

$$A = A_0 + b \Delta V \quad (5)$$

допустимыми являются лишь следующие варианты уравнения (I)

$$A = A_0 + p \Delta P + e \Delta E \quad (6)$$

$$A = A_0 + u \Delta Y + e \Delta E \quad (7)$$

так как между ΔY и ΔE , а также между ΔP и ΔE коэффициент корреляции $R < 0,9$ (см. табл. I). В уравнениях (2) - (7) A_0 должно равняться нулю, поскольку в стандартном состоянии (т.е. в воде) $\log f_B = 0$.

Для системы вода-хлорная кислота (до 70% кислоты по массе) статистически допустимы лишь однопараметровые уравнения (2) - (5). Естественно, что вышеуказанные ограничения в заметной степени затрудняют интерпретацию физического смысла получаемых результатов.

Таблица I

Закоррелированность параметров относительной полярности $\Delta Y = Y - Y_{H_2O}$, поляризуемости $\Delta P = P - P_{H_2O}$, электрофильности $\Delta E = E - E_{H_2O}$, и нуклеофильности $\Delta B = B - B_{H_2O}$ для системы вода-серная кислота (от воды до 90% H_2SO_4 по массе).^{*}

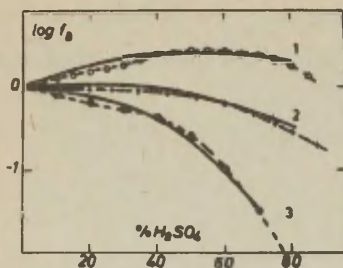
	ΔY	ΔP	ΔE	ΔB
ΔY	I	0,990	0,888	0,97I
ΔP	0,990	I	0,864	0,965
ΔE	0,888	0,864	I	0,96I
ΔB	0,97I	0,965	0,96I	I

^{*}) В таблице приведены значения коэффициента корреляции линейных зависимостей типа $z = ax + b$, где z и x обозначают либо ΔY , ΔP , ΔE или ΔB

Использованные нами экспериментальные данные по значениям коэффициента активности непротонированной формы (f_B) некоторых органических соединений в водных растворах серной и хлорной кислот взяты из литературы (см. табл. 2). Значения параметров ΔY , ΔP , ΔE и ΔB взяты из работ^{3,4}.

Обработка экспериментальных данных согласно уравнениям (2)–(6) проводилась на ЭВМ "Найри-2" (принимая при этом $A = \log f_B$ и используя метод наименьших квадратов). В табл. 2 приведены результаты указанной обработки значений $\log f_B$ для тех вариантов (т.е. уравнений (2)–(6)), которые позволяли более-менее удовлетворительно описывать рассматриваемые зависимости $\log f_B$ от состава среды. Поскольку уравнения (6) и (7) статистически практически равноценны (см. табл. I), то результаты обработки значений $A = \log f_B$ по уравнению (7) в табл. 2. не приведены. На рис. I приведено сравнение экспериментальной и рассчитанной зависимости величин $\log f_B$ от состава среды.

Рис. I.



Зависимость значений $\log f_B$ от состава системы вода-серная кислота: — эксперимент, ... — вычислено (см. табл. 2); 1 — бензол, 2 — нитрометан, 3 — 2,4-динитроанилин.

Обсуждение результатов

Из рис. I и таблицы 2 явствует, что некоторые частные варианты уравнения (I) с удовлетворительной точностью описывают зависимости значений $\log f_B$ от состава изучаемых бинарных систем. В связи с принципиальной приближенностью применяемого подхода и с указанными выше ограничениями можно сделать лишь некоторые предварительные выводы относительно механизма сольватационных взаимодействий рассмотренных нами слабых оснований с водными растворами сильных кислот. Из таблицы 2 видно, что параметр чувствительности к электрофильной сольватации $e < 0$. Это заставляет думать, что член $e \Delta E$ действительно имеет присвоенный ему смысл^{1,2} и характеризует относительную электрофильную стабилизацию растворенного вещества (уменьшение величины $\log f_B$) при переходе из воды к смесям последней с кислотой.

Как правило, фактору электрофильности противодействует сравнимая по величине и обратная по знаку фактор, формально отождествленной относительной поляризуемостью среды — ΔP . Вряд ли это действительно связано с поляризационными взаимодействиями, которые в данном случае (при $\Delta P \geq 0$) должны, видимо, привести к стабилизации состояния растворенного вещества в более поляризуемой среде. На первый взгляд разумнее считать, что значения $p > 0$ свидетельствуют о большей структурированности водных растворов кислот по сравнению с чистой водой, так как значение $p > 0$ может наблюдаться в случае,

Таблица 2

Обработка значений $\Delta = \log f_B$ некоторых слабых оснований в системах вода-серная кислота и вода-хлорная кислота по уравнениям (3), (6).

№ п/п	Соединение и лит. ссылка на f_B	Состав бинарного растворителя; % кислоты по массе	$p \pm \sigma_p$	$s \pm \sigma_s$	$b \pm \sigma_b$	$\frac{s \cdot 100}{\Delta_{\max}}$	$p \Delta P_{\max}^{\text{нн}}$	$s \Delta K_{\max}^{\text{нн}}$	$b \Delta B_{\max}^{\text{нн}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Бензол ⁵	H ₂ O-H ₂ SO ₄ ; 0-80%	16,1 $\pm 1,1$	-0,019 $\pm 0,003$	-	14,8	0,88	0,72	-
2	Хлорбензол ⁵	H ₂ O-H ₂ SO ₄ ; 0-90%	14,4 $\pm 1,0$	-0,021 $\pm 0,002$	-	12,6	0,78	-0,96	-
3	Нитробензол ⁶	H ₂ O-H ₂ SO ₄ ; 0-80%	13,5 $\pm 2,0$	-0,052 $\pm 0,005$	-	8,1	0,75	-1,95	-
4	м-Динитро- бензол ⁷	H ₂ O-H ₂ SO ₄ ; 0-80%	10,1 $\pm 1,8$	-0,033 $\pm 0,004$	-	5,4	0,49	-0,91	-
		H ₂ O-HClO ₄ ; 0-60%	-66,9 $\pm 4,1$	-	-	8,9	-2,28	-	-
5	1,3,5-Три- нитробензол ⁷	H ₂ O-H ₂ SO ₄ ; 0-90%	-29,5 $\pm 1,5$	-	-	3,4	-1,57	-	-
		H ₂ O-HClO ₄ ; 0-60%	-95,6 $\pm 7,8$	-	-	13,0	-3,20	-	-

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6	Нитрометан ⁸	$H_2O-H_2SO_4$; 0-80%	-	-0,165 $\pm 0,001$	-	0,22	-	-6,18	-
7	Фенол ⁹	$H_2O-H_2SO_4$; 0-80%	36,5 $\pm 0,9$	-0,044 $\pm 0,002$	-	4,1	2,02	-1,64	-
8	п-Нитрофенол ⁹	$H_2O-H_2SO_4$; 0-80%	16,7 $\pm 1,2$	-0,040 $\pm 0,003$	-	7,5	0,93	-1,54	-
9	2,4-Динитро- анилин ¹⁰	$H_2O-H_2SO_4$; 0-80%	- 5,5 $\pm 2,1$	-0,057 $\pm 0,007$	-	5,2	-0,27	-1,24	-
10	2,4,6-Тринитро- анилин ¹⁰	$H_2O-H_2SO_4$; 0-80%	-28,6 $\pm 2,8$	-0,029 $\pm 0,009$	-	4,4	1,58	-1,09	-
		$H_2O-H_2SO_4$; 0-80%	-	-	-0,064 $\pm 0,005$	0,21	-	-	-2,41

* диапазон изменения величин $A = \log f_B$ ** максимальное возможное изменение данной величины в системе $H_2O-H_2SO_4$ или $H_2O-HClO_4$

когда между параметром поляризуемости ΔR и энергией образования дырки молекулярных размеров существует формальная линейная взаимосвязь. С другой стороны, параметр $p > 0$ и в том случае, когда корреляция с относительной поляризуемостью ΔR передает в действительности влияние изменения относительной основности среды ΔB (последняя изменяется обратно-линейно с параметром ΔR). В пользу последней версии, по-видимому, говорит и наблюдаемая для нитрозамещенных бензола тенденция уменьшения как e — параметра (до нуля), так и p — параметра (положительный знак p обращается) по мере увеличения числа нитро-групп в бензольном кольце. По всей вероятности, такой феномен согласуется с представлениями о превращении в ряду от нитробензола до тринитробензола соединения с преобладающими нуклеофильными способностями (нитробензол) в кислоту Льюиса (тринитробензол).

Только-что сказанное относится и к ди- и три-нитроанилинам, которые в таком случае действуют как амфотерные растворенные вещества, способные в сольватационных взаимодействиях играть роль как донора, так и акцептора.

Л и т е р а т у р а

1. И.А.Коппель, В.А.Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 8, 291 (1971).
2. I.A.Koppel, V.A.Palm, in N.B.Chapman, J.Shorter (eda.) *Advances in Linear Free Energy Relationships*, Chapter V, Plenum, London, 1972.
3. Ю.Л.Халдна, И.А.Коппель, П.Я.Тальтс, Реакц. способн. орг. соедин., 9, 383, (1972)
4. Т.К.Родима, М.М.Карельсон, Ю.Л.Халдна, И.А.Коппель, Реакц. способн. орг. соедин., 9, 543, (1972).
5. M.C.Deno, C.Perizzolo, J.Amer.Chem.Soc., 79, 1345 (1957).
6. L.P.Hammett, R.P.Chapman, J.Amer.Chem.Soc., 56, 1282 (1934).
7. Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна, Реакц. способн. орг. соедин., 9, 377 (1972).

8. Т.К.Родима, В.Д.Халдна, Реакц.способн.орг. соедин. 6, 181, (1967).
9. Т.К.Родима, В.Д.Халдна, Реакц.способн. орг. соедин., 6 125 (1967).
10. R.H.Boyd, J.Amer.Chem.Soc., 85,1555 (1963).

Activity Coefficients of Weak Bases in
Aqueous Acids and the Solute-Solvent
Interactions

T. Rodima, U. Haldna, and I. Koppel

Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

Received September 12, 1973

S u m m a r y

The general equation²⁾ for solvent effects has been used to correlate the activity coefficients of some weak bases in aqueous H_2SO_4 and $HClO_4$ with the solvent characteristics Y (polarity), P (polarizability), E (Lewis acidity), and B (Lewis basicity). The correlations are rather good (see Table 2 in the Russian text).

РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ТРИФЕНИЛВЕРДАЗИЛОВ С ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА В АЦЕТОНИТРИЛЕ И ХЛОРОФОРМЕ

Б.М.Ярмолюк, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности

Киев-68, Ново-Беличанская, 46

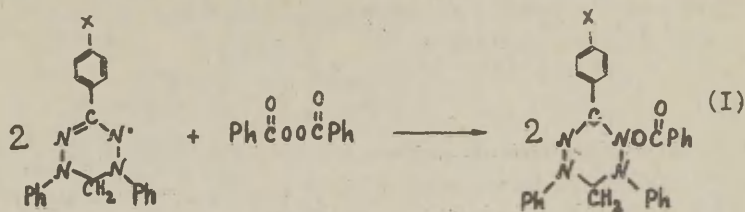
Поступило 12 сентября 1973 г.

Спектроскопически изучена кинетика реакции С-фенилзамещенных трифенилвердазилов ($X-RN^*$, $X = H, CH_3, Cl, OCH_3, NO_2$) с перекисью бензоила (ПБ) в CH_3CN и $CHCl_3$. Скорость реакции описывается уравнением $v = k(X-RN^*)(ПБ)^2$ и мало зависит от природы заместителя X. Величины $lg k$ в обоих растворителях коррелируют с σ -константами Гаммета и E_4 окисления $X-RN^*$ в CH_3CN . Сделан вывод, что для реакции окисления трифенилвердазилов существенное значение имеет стадия нуклеофильной атаки $X-RN^*$ на ПБ.

При изучении реакции окисления пара-замещенных диметиланилинов перекисью бензоила (ПБ) было показано, что скорость этой реакции в $CHCl_3$ превосходно коррелирует с потенциалами полярографического окисления (E_4) аминов в ацетонитриле¹ (уравнение Димрота²). Зависимость логарифма константы скорости реакции окисления трифенилвердазила ($H-RN^*$) ПБ в $CHCl_3$ и E_4 $H-RN^*$ в ацетонитриле хорошо ложится на прямую соответствующих значений для диметиланилинов³. Наличие корреляции типа уравнения Димрота часто рассматривают как доказательство механизма с переносом электрона⁴. Для реакции окисления трифенилвердазилов ($X-RN^*$) ПБ такому выводу противоречит тот факт, что скорость реакции мало зависит от полярности среды³. Для сопоставления данных по окислению аминов и ($X-RN^*$) мы изучили кинетику реакции замещенных трифенилвердазилов с ПБ в CH_3CN и $CHCl_3$.

Скорость реакции контролировали спектроскопически ³ по изменению поглощения реакционных растворов в области 710 - 740 нм (при $\lambda_{\text{макс}} \text{X-RN}^*$) ⁵ и 540-570 нм (при $\lambda_{\text{макс}} \text{X-RN}^*$) ⁶.

В хлороформе, как и в пропиленкарбонате ³, реакция протекает согласно схеме (I) и хорошо описывается бимолекулярным кинетическим уравнением (2)



где $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{Cl}, \text{NO}_2$.

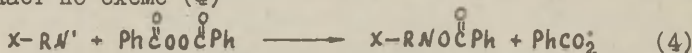
$$v = -d(\text{X-RN}^*)/dt = k[(\text{X-RN}^*) - x][(PB) - \frac{x}{2}] \quad (2)$$

Значения k хорошо сохраняются при прохождении реакции по X-RN^* на 50-60%. На рис. I приведен ряд характерных кинетических кривых окисления H-RN^* и $\text{CH}_3\text{-RN}^*$ перекисью бензоила в CHCl_3 при 20° .

В среде CH_3CN стехиометрические отношения несколько сложнее. При избытках X-RN^* в опыте реакция протекает согласно (I), а ее скорость удовлетворительно описывается уравнением (2). При избытках ПБ скорость реакции лучше описывается уравнением (3), чем (2).

$$-d(\text{X-RN}^*)/dt = k'[(\text{X-RN}^*) - x][(PB) - x] \quad (3)$$

Аналогичное уравнение было найдено для реакции X-RN^* с ПБ в бензоле и гексане ³, где окисление трифенилвердазилов протекает по схеме (4)



Таким образом, мы приходим к выводу, что в CH_3CN окисление X-RN^* протекает параллельно, как по схеме (I), так и по схеме (4). При эквимолекулярных концентрациях реагентов или избытках X-RN^* реакция в основном идет по схеме (I). Расчет констант скорости в этом случае с достаточной степенью точ-

ности можно производить по уравнению (2). При прохождении реакции по χ - RN на 50% величины k падают в ходе опыта на 10-15%.

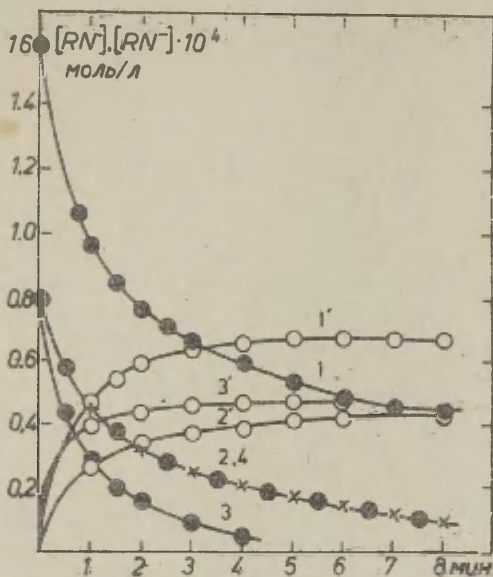
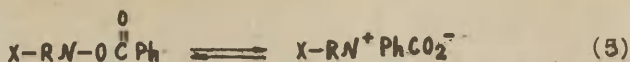


Рис. I Кинетика окисления $n-RN'$ и CH_3-RN' перекисью бензоила в $CHCl_3$ при 20° .

1 - ($n-RN'$) = $1.84 \cdot 10^{-4}$, (ПБ) = $1.14 \cdot 10^{-4}$,
 2, 2, 3 - ($n-RN'$) = $0.92 \cdot 10^{-4}$, (ПБ) = $1.14 \cdot 10^{-4}$,
 4 - (CH_3-RN') = $1.05 \cdot 10^{-4}$, (ПБ) = $0.84 \cdot 10^{-4}$,
 5 - (CH_3-RN') = $1.40 \cdot 10^{-4}$, (ПБ) = $0.56 \cdot 10^{-4}$,
 МОЛЬ/Л.

Ряд характерных кинетических кривых реакции $n-RN'$ с ПБ в CH_3CN приведено на рис. 2.

В обоих растворителях в ходе реакции возникает поглощение в области 540-570 нм, характерное для трифенилвердазильных катионов ($\chi-RN^+$). Это обусловлено диссоциацией продукта реакции ³



Восходящие кривые рисунков 1 и 2 демонстрируют нарастание концентрации $X-RN^+$ в ходе опыта.

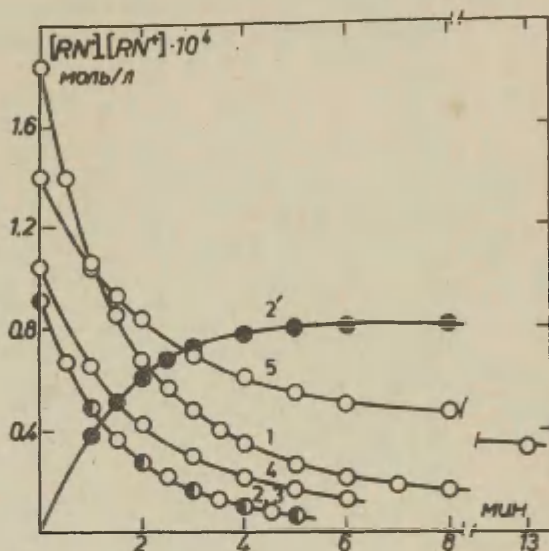


Рис.2 Кинетика окисления $n-RN'$ перекисью бензоила в CH_3CN при 20° .

1,1 - ($n-RN'$) = $1.58 \cdot 10^{-4}$, (ПБ) = $0.77 \cdot 10^{-4}$,
 2,2,4 - ($n-RN'$) = $0.79 \cdot 10^{-4}$, (ПБ) = $0.77 \cdot 10^{-4}$,
 3,3 - ($n-RN'$) = $0.79 \cdot 10^{-4}$, (ПБ) = $1.54 \cdot 10^{-4}$,
 моль/л.

В хлороформе $X-RN-O\overset{O}{\overset{||}{C}}Ph$ диссоциирует практически полностью (расчет значений K по расходу $X-RN'$ или образованию $X-RN^+$ приводит к одинаковым результатам), в CH_3CN происходит только частичная диссоциация. Полная диссоциация $X-RN-O\overset{O}{\overset{||}{C}}Ph$ в $CHCl_3$ обусловлена, по-видимому, эффектом специфической сольватации ($CHCl_3$ легко образует Н-связи ⁷).

Значения k для реакций замещенных трифенилвердазилов

с ПБ в CH_3CN и CH_3Cl и величины E_{H} окисления $\text{X}-\text{RN}^\bullet$ в CH_3CN ⁸ собраны в таблице. Скорость реакции в обоих растворителях мало зависит от природы заместителя в радикале и превосходно коррелирует с σ -константами Гаммета.

$$\text{CH}_3\text{Cl} . \lg k/k_0 = -0.42 \sigma, \quad \rho = 0.993, \quad s = 0.012.$$

$$\text{CH}_3\text{CN} . \lg k/k_0 = -0.34 \sigma, \quad \rho = 0.993, \quad s = 0.009,$$

где k_0 - константа скорости для $\text{H}-\text{RN}^\bullet$, а k - для замещенных трифенилвердазилов. Константы скорости в CH_3CN и CH_3Cl удовлетворительно коррелируют с E_{H} окисления $\text{X}-\text{RN}^\bullet$ в CH_3CN .

$$\text{CH}_3\text{CN} . \lg k/k_0 = -3.22 (E_{\text{H}} - E_{\text{H}}^\circ), \quad \rho = 0.965, \quad s = 0.012$$

$$\text{CH}_3\text{Cl} . \lg k/k_0 = -3.90 (E_{\text{H}} - E_{\text{H}}^\circ), \quad \rho = 0.956, \quad s = 0.024.$$

Для реакции пара-замещенных диметиланилинов с ПБ уравнение Димрота имеет вид ^I

$$\lg k/k_0 = -6.6 (E_{\text{H}} - E_{\text{H}}^\circ), \quad \rho = 0.991.$$

Таблица

Значения k (20°) реакции $\text{X}-\text{RN}^\bullet$ с ПБ в CH_3CN и CH_3Cl и величины E_{H} $\text{X}-\text{RN}^\bullet$ в CH_3CN *.

$\text{X}-\text{RN}^\bullet$	Растворитель	k_2 л/моль·сек	E_{H} в
$\text{CH}_3\text{O}-\text{RN}^\bullet$	CH_3CN	144.2 ± 15.8	0.15
	CH_3Cl	122.9 ± 7.5	-
$\text{CH}_3-\text{RN}^\bullet$	CH_3CN	124.9 ± 4.0	0.15
	CH_3Cl	110.2 ± 2.5	-
$\text{H}-\text{RN}^\bullet$	CH_3CN	108.3 ± 13.4	0.18
	CH_3Cl	101.2 ± 1.3	-
$\text{Cl}-\text{RN}^\bullet$	CH_3CN	98.7 ± 6.7	0.21
	CH_3Cl	84.0 ± 5.1	-
$\text{NO}_2-\text{RN}^\bullet$	CH_3CN	60.9 ± 5.1	0.25
	CH_3Cl	44.7 ± 2.1	-

*) Приведены среднеарифметические значения констант

(из 3-5 определений) со среднеквадратичной ошибкой.

Значительное различие в величинах коэффициентов уравнения Димрота для реакций аминов и трифенилвердазилов может говорить о различных механизмах окисления этих реагентов. Для реакций окисления аминов ПБ обычно постулируется механизм с переносом электрона в лимитирующей стадии реакции⁹. В случае реакции $\chi\text{-RN}^\bullet$ с ПБ против такого механизма тот факт, что скорость реакции практически не зависит от полярности среды³ - значения k при 20° в пропиленкарбонате, CH_3CN , CH_2Cl_2 и гексане соответственно равны: 113, 108, 101 и 94 л/моль сек. Для трифенилвердазилов существенное значение имеет, по-видимому, стадия нуклеофильной атаки $\chi\text{-RN}^\bullet$ на молекулу ПБ.³ Роль стадии переноса электрона в этом случае недостаточно понятна, для выяснения ее значения необходимы дополнительные исследования.

Литература

1. Д.Г.Победимский, Успехи химии, 40, 254 (1971).
2. O. Dimroth, *Angewante Chemie*, 46, 571 (1933)
3. Б.М.Ярмолик, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, Э.А.Пономарева, этот сборник,
4. И.Г.Арзаманова, Р.М.Логвиненко, А.Е.Гринберг, Я.А.Гурвич, ЖФХ, 46, 2360 (1972).
5. R. Kuhn, H. Trischmann, *Monatsh.*, 95, 457 (1964)
6. R. Kuhn, F.A. Neugebauer, H. Trischmann, *Monatsh.*, 97, 1280 (1966)
7. И.Денеш. Титрование в неводных средах. М., "Мир", 1971.
8. О.М.Полумбрик, Н.Г.Василькевич, В.А.Кузнецов, этот сборник,
9. L. Horner, E. Shwenk, *Ann.*, 566, 69 (1950); L. Horner, *J. Polymer. Sci.*, 18, 438 (1955)

Reactions of Substituted Triphenylverdazyl
Radicals with Benzoyl Peroxide in Aceto-
nitrile and Chloroform

B.M. Yarmoluk, O.M. Polumbrik, and
G.F. Dvorko

All-Union Research and Design Institute of
Petroleum and Petrochemical Industry

Received September 13, 1973

S u m m a r y

The kinetics of reactions of substituted triphenylverdazyl radicals ($X-HN^{\bullet}$) with benzoyl peroxide (BP) in acetonitrile and chloroform was investigated spectrophotometrically. The reaction rate is described by the equation $v=k.(X-HN^{\bullet}).(BP)$ and depends little upon the nature of substituent. Reaction rates correlate with the Hammett σ -constants

$$CHCl_3, 20^{\circ} \quad \lg k/k_0 = -0.42, \quad r=0.993, \quad s=0.012$$

$$CH_3CN, 20^{\circ} \quad \lg k/k_0 = -0.34, \quad r=0.993, \quad s=0.009,$$

as well as polarographic oxidation potentials of $X-HN^{\bullet}$ in CH_3CN

$$CH_3CN \quad \lg k/k_0 = -3.22(E_{1/2} - E_{1/2}^0), \quad r=0.965, \quad s=0.012$$

$$CHCl_3 \quad \lg k/k_0 = -3.90(E_{1/2} - E_{1/2}^0), \quad r=0.956, \quad s=0.024$$

It is suggested that at the rate-determining step of the reaction the nucleophilic attack of $X-HN^{\bullet}$ on the BP molecule is of crucial importance.

РЕАКЦИЯ ТРИФЕНИЛВЕРДАЗИЛА С П,П'-ЗАМЕЩЕННЫМИ ПЕРЕКИСЯМИ БЕНЗОИЛА В БЕНЗОЛЕ И ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ

Б.М.Ярмолюк, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко

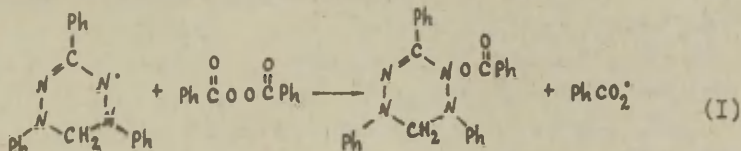
Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности

Киев-68, Ново-Беличанская, 46

Поступило 18 сентября 1973 г.

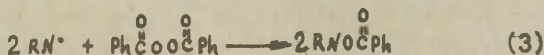
Спектроскопически изучена кинетика окисления трифенилвердазила (RN^{\bullet}) п,п'-замещенными перекисями бензоила в бензоле и пропиленкарбонате. Скорость реакции описывается уравнением $v = k(RN^{\bullet})(ПБ)$ и хорошо коррелирует с σ° -константами Тафта и E_2 восстановления перекисей в пропиленкарбонате. Показано, что окисление RN^{\bullet} протекает через промежуточное образование RN^{+} . Сделан вывод, что перенос электрона с RN^{\bullet} на перекись происходит после лимитирующей стадии реакции.

При исследовании кинетики окисления трифенилвердазилов (RN^{\bullet}) перекисью бензоила (ПБ) было показано, что в бензоле и гексане реакция протекает согласно схеме (I), а ее скорость описывается кинетическим уравнением (2) ^{1,2}



$$-\frac{d(RN^{\bullet})}{dt} = k \cdot [(RN^{\bullet}) - x] \cdot [(ПБ) - x] \quad (2)$$

В пропиленкарбонате и CHCl_3 на одну молекулу ПБ расходуется две молекулы RN^{\bullet} (3) и скорость реакции описывается уравнением (4)



$$-\frac{d(RN^{\bullet})}{dt} = k' \cdot [(RN^{\bullet}) - x] \cdot [(PB) - \frac{x}{2}] \quad (4)$$

Скорость изученных реакций практически не зависит от полярности среды, мало зависит от природы заместителя в радикале и хорошо коррелирует с σ -константами Гаммета и потенциалами полярографического окисления трифенилвердазилов^{1,2}. Предполагается, что в лимитирующей стадии происходит нуклеофильная атака радикала на перекисную связь. Значение стадии переноса электрона в механизме окисления RN^{\bullet} ПБ не установлено².

Продолжая исследования по механизму этой реакции, мы изучили кинетику окисления трифенилвердазила п, п'-замещенными перекисями бензоила в бензоле и пропиленкарбонате (ПК).

Экспериментальная часть

Перекиси бензоила: (п- $CH_3OC_6H_4CO_2$)₂, т.пл. 127°C, (п- $CH_3C_6H_4CO_2$)₂, т.пл. 136°C, (п- $ClC_6H_4CO_2$)₂, т.пл. 141°C и (п- $NO_2C_6H_4CO_2$)₂, т.пл. 158°C - получены согласно³. Очищали переосаждением из $CHCl_3$ метанолом и кристаллизацией из толуола или этилацетата. Чистоту препаратов контролировали иодометрически. Окисление трифенилвердазила (п- $NO_2C_6H_4CO_2$)₂ протекает очень быстро. Для измерения скорости этой реакции применяли метод остановленной струи со спектрофотометрической регистрацией⁴. Опыты по окислению RN^{\bullet} другими перекисями проводили в термостатируемой камере спектрофотометра ОФ-4, контролируя отдельные измерения "стоп-методом". За ходом реакции следили по изменению поглощения растворов в области 540-550 нм ($\lambda_{\max}^{RN^{\bullet+}}$) и 720 нм ($\lambda_{\max}^{RN^{\bullet}}$)⁵. Потенциалы полярографического восстановления перекисей измеряли в ПК согласно⁶.

Результаты и обсуждение

Окисление RN^{\bullet} в бензоле замещенными перекисями, как и перекисью бензоила¹, протекает согласно схеме (I), а ее скорость удовлетворительно описывается уравнением (2). Значения k хорошо сохраняются в каждом отдельном опыте при прохождении реакции по RN^{\bullet} на 70-80%. На рис. I приведен

ряд характерных кинетических кривых для реакции $(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$ с RN^\bullet в бензоле при 20° .

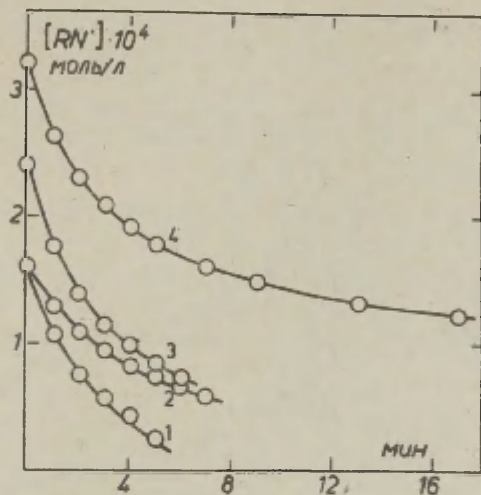


Рис. I Кинетика окисления трифенилвердазила $(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$ в бензоле, 20° . Концентрации RN^\bullet и перекиси в опытах I-4 соответственно равны: I - 1,6I и 4,06 ; 2 - 1,6I и 2,03 ; 3 - 2,42 и 2,9I ; 4 - 3,22 и $2,03 \cdot 10^{-4}$, моль/л

В пропиленкарбонате реакция замещенных перекисей бензоила с RN^\bullet протекает по схеме (3), ее скорость удовлетворительно описывается уравнением (4). Значения k' хорошо сохраняются при прохождении реакции по RN^\bullet на $\sim 50\%$. На рис. 2 приведены кинетические кривые окисления трифенилвердазила $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$ и $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$ в ПК при 20° . В среде ПК продукт реакции $RNOCOPh$ частично диссоциирует (5) (восходящая кривая рис. 2 показывает изменение концентрации RN^\bullet

при окислении трифенилвердазила $(\text{п-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$.

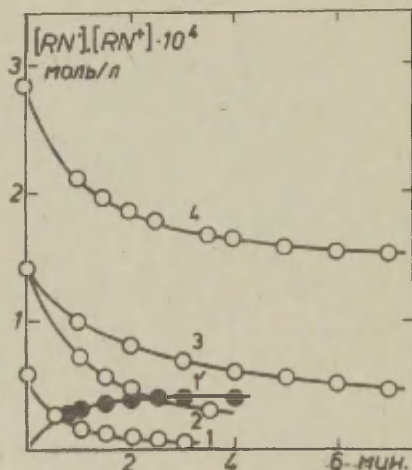
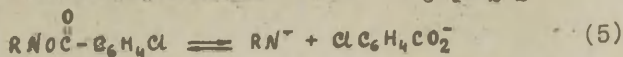


Рис.2 Кинетика окисления трифенилвердазила в ПК при 20° $(\text{п-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$ и $(\text{п-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$.
 1, 1' - $(\text{RN}^+) = 0,60$, $(\text{п-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2 = 0,48$,
 2 - $(\text{RN}^+) = 1,43$, $(\text{п-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2 = 1,82$,
 3 - $(\text{RN}^+) = 1,43$, $(\text{п-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2 = 0,91$,
 4 - $(\text{RN}^+) = 2,86$, $(\text{п-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2 = 0,91 \cdot 10^{-4}$,
 моль/л

В таблице приведены величины констант изученных реакций и значения потенциалов восстановления перекисей ($E_{1/2}$). Оба метода (спектрофотометрия и "стоп-метод") приводят к

удовлетворительно совпадающим величинам констант. Скорость окисления RM^\bullet в обоих растворителях превосходно описывается уравнением Тафта.

$$\lg \kappa_{\%} = 1,22 \sigma^\circ, \quad \rho = 0,995, \quad s = 0,053 \quad (C_6H_6)$$

$$\lg \kappa'_{\%} = 1,17 \sigma^\circ, \quad \rho = 0,993, \quad s = 0,060 \quad (ПК)$$

Логарифмы констант скорости в бензоле и ПК хорошо коррелируют с E_1 восстановления перекисей в ПК.

$$\lg \kappa = 34,15 E_1, \quad \rho = 0,984, \quad s = 0,099 \quad (C_6H_6)$$

$$\lg \kappa' = 32,87 E_1, \quad \rho = 0,981, \quad s = 0,104 \quad (ПК)$$

Таблица

Значения κ и κ' для реакций окисления RM^\bullet перекисями бензоила в бензоле и пропиленкарбонате (20°) и E_1 восстановления перекисей в пропиленкарбонате

Перекись	Растворитель	$\kappa(\kappa')^*$ л/моль·сек	E_1 В
(п- $CH_3OC_6H_4CO_2$) ₂	C_6H_6	$17,7 \pm 1,1$ ($14,0 \pm 2,0$)**	—
	ПК	$35,9 \pm 3,1$	0,15
(п- $CH_3C_6H_4CO_2$) ₂	C_6H_6	$24,2 \pm 1,7$	—
	ПК	$68,7 \pm 1,1$	0,15
(ф- H_5CO_2) ₂	C_6H_6	$40,8 \pm 2,8$ ($43,1 \pm 2,0$)**	—
	ПК	$113 \pm 5,0$	0,17
(п- $ClC_6H_4CO_2$) ₂	C_6H_6	$142 \pm 8,2$	—
	ПК	661 ± 16	0,18
(п- $NO_2C_6H_4CO_2$) ₂	C_6H_6	(4980 ± 308)**	—
	ПК	(8970 ± 835)***	0,22

*) Приведены среднеарифметические значения констант со среднеквадратичной ошибкой.

**) В скобках приведены величины констант, полученные методом остановленной струи.

***) Значения κ (C_6H_6) при 30° и 40° соответственно равны $192,6 \pm 12$ и 264 ± 19 , л/моль сек, $E_a = 5,3$ ккал/моль,

$\Delta S^\ddagger = -32,5$ э.е.

Полученные результаты показывают, что чувствительность изученной реакции к электронным эффектам заместителей в перекиси ($\rho = 1,22, \text{C}_6\text{H}_6$) значительно выше, чем в радикале ($\rho = -0,55, \text{C}_6\text{H}_6^{\cdot}$), в то время как в реакции окисления диметиланилинов перекисями бензоила более чувствительным к влиянию заместителя оказывается реакционный центр амина ($\rho = -1,25$), а не перекиси ($\rho = 0,18$)⁷.

Образование трифенилвердазильных катионов при окислении RN^{\cdot} перекисями бензоила наблюдается только в полярных растворителях ($\text{ПК}, \text{CH}_3\text{CN}, \text{CHCl}_3$)². В бензоле и гексане реакционный раствор не поглощает в области 540 нм, характерной для RN^+ . Эти различия легко объяснить изменением состояния равновесия (5). Однако эти данные ничего не говорят о том, что является первичным продуктом окисления радикала — молекула RNOsoph или катион RN^+ . Для выяснения этого вопроса мы провели кинетические опыты ("стоп-метод") в бензоле при больших избытках перекиси. В этих условиях можно ожидать накопления промежуточного продукта в ходе реакции, поскольку с увеличением концентрации перекиси скорость образования промежуточного продукта должна возрастать, а скорость расходования не меняется. На рис. 3 приведены кинетические кривые окисления RN^{\cdot} перекисью бензоила при 40-кратном избытке окислителя. Из сопоставления кривых видно, что по мере уменьшения концентрации RN^{\cdot} происходит образование RN^+ , концентрация которого во времени проходит через максимум. Аналогичная картина наблюдается также при окислении трифенилвердазила ($\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2$)₂ и ($\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2$)₂ в бензоле. Поскольку конечным продуктом окисления RN^{\cdot} в бензоле является RNOsoph , то можно сделать вывод, что окисление трифенилвердазилов протекает через промежуточное образование их катионов — в одной из стадий реакции происходит перенос электрона с молекулы RN^{\cdot} на перекись.

В предыдущих сообщениях^{1,2} было показано, что скорость окисления трифенилвердазилов ПВ практически не зависит от полярности среды. Это говорит о том, что перенос электрона происходит после лимитирующей стадии реакции. Действительно,

в переходном состоянии стадии переноса электрона следует ожидать сильного разделения заряда ², следовательно, скорость этого процесса должна возрастать с увеличением полярности среды ⁸.

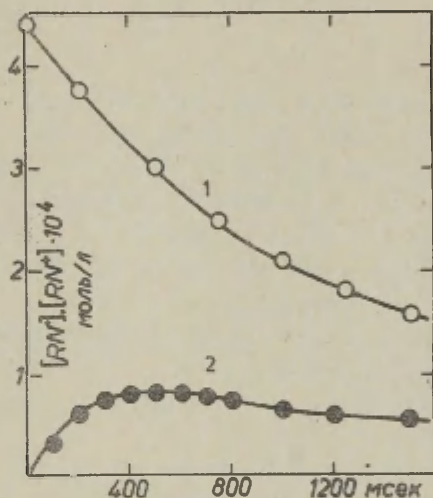
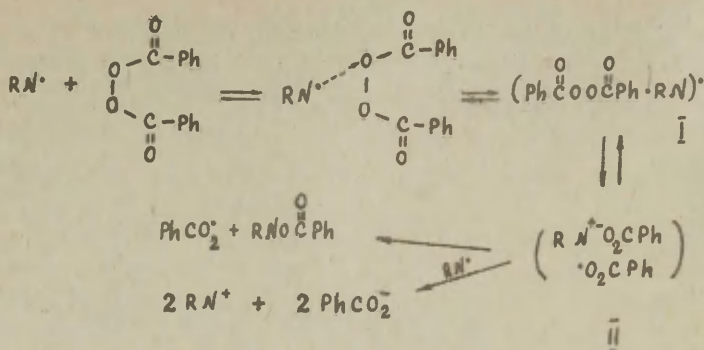


Рис.3 Кинетика реакции трифенилвердазила ($4,42 \cdot 10^{-4}$ моль/л) с перекисью бензоила ($1,72 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в бензоле при 20° .

1 — изменение концентрации RN^{\bullet} .

2 — изменение концентрации RN^{+} .

Полученные результаты дают возможность предложить следующую схему механизма окисления трифенилвердазилов ацильными перекисями



В лимитирующей стадии реакции происходит нуклеофильная атака радикала на молекулу перекиси с образованием малополярного промежуточного продукта I (природа этого продукта не ясна). В результате образования I происходит быстрый перенос электрона с образованием трифенилвердазильного катиона и анион-радикала перекиси. В малополярных растворителях соль II неустойчива и быстро распадается на RN^+O_2Ph и бензоильный радикал, который подвергается дальнейшему разложению (образование Ph^{\cdot} и $CO_2^{\cdot -}$). В полярных растворителях соль более устойчива, поэтому успевает прореагировать с RN^{\cdot} .

Литература

1. Б.М.Ярмолюк, О.М.Полумо́рик, Г.Ф.Дворко, Э.А.Пономарева, этот выпуск, № 2(36) 437 (1973)
2. Б.М.Ярмолюк, О.М.Полумо́рик, Г.Ф.Дворко, этот выпуск, стр. 893 (1973).
3. Ч.Прайс, Э.Кребс. Синтезы органических препаратов. Сб.3, Издательлит, 376(1952), A.T. Blomquist, A.J. Busselli, J. Am. Chem. Soc., 73, 3883 (1951).
4. Л.И.Бударин, К.Б.Яцимирский, Успехи химии, 37, 469(1968).
5. R. Kuhn, H. Trischmann, Monatsh., 95, 457 (1964)

6. О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, Н.Г.Василькевич, В.А.Кузнецов, ТЭХ, 9, 375(1973).
7. Д.Г.Победимский, Успехи химии, 40, 254(1971).
8. Э.М.Косовер. Реакции с участием комплексов с переносом заряда, в кн. "Новые проблемы физической органической химии", М., "Мир", 36(1969).

The Reaction of Triphenylverdazyl Radical
with p,p'-Substituted Benzoyl Peroxides in
Benzene and Propylene Carbonate

B.M. Yarmoluk, O.M. Polumbrik, and G.F. Dvorko

All-Union Research and Design Institute of Petro-
leum and Petrochemical Industry

Received September 18, 1973

S u m m a r y

Reaction kinetics of triphenylverdazyl radical (RN^{\bullet}) with p,p'-substituted benzoyl peroxides (X,X' -BP) in benzene and propylene carbonate (PC) was investigated spectrophotometrically. The reaction rate is described by the equation $v = k[RN^{\bullet}] \cdot [X,X'-BP]$ and depends considerably upon the nature of the substituent. Good correlations of the constant rates with Taft's σ° constants

$$C_6H_6 \lg(k/k_0) = 1.22 \sigma^{\circ}, r = 0.995$$

$$PC \lg(k/k_0) = 1.17 \sigma^{\circ}, r = 0.993,$$

as well as polarographic reduction potentials ($E_{1/2}$ of X,X' -PB in PC)

$$C_6H_6 \lg k = 34.15 E_{1/2}, r = 0.984$$

$$PC \lg k = 32.87 E_{1/2}, r = 0.981$$

were observed.

It was shown that the oxidation of RN^{\bullet} by benzoyl peroxides went on via the creation of the RN^{\bullet} intermediate. It was concluded that the electron transfer from RN^{\bullet} to the X,X' -BP molecule occurred after the rate-controlling step of the reaction.

ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ
АМИНОВ ТРИФЕНИЛВЕРДАЗИЛЬНЫМИ СОЛЯМИ

А. Г. Сидякин, О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-
конструкторский институт нефтеперерабатывающей и
нефтехимической промышленности
Киев-68, Ново-Беличанская, 46

Поступило 26 сентября 1973 г.

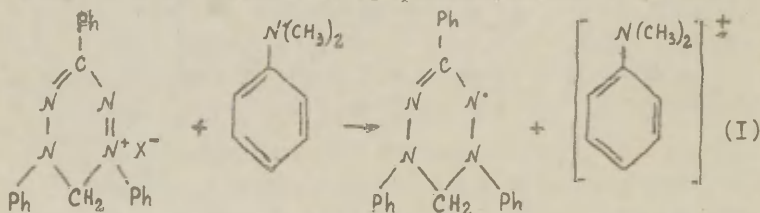
Спектроскопически изучена кинетика окисления анилина и *N*-алкиланилинов тринитрометановыми солями *C*-фенилзамещенных трифенилвердазилов ($X-RN^+C(NO_2)_3 \cdot X = H, CH_3, CH_3O, Cl, NO_2$) и кинетика окисления пара-замещенных анилинов тринитрометановой солью трифенилвердазила в CH_3CN при 20°. Скорость реакции описывается уравнением $v = k_2 [X-RN^+C(NO_2)_3] \cdot [Am]$ и коррелирует с σ^- -константами заместителей в соли и амине, $E_{1/2}$ окисления аминов, $E_{1/2}$ восстановления солей и pK_a аминов.

Ароматические амины находят широкое применение в качестве ингибиторов автоокисления органических соединений. Изучение механизма окисления аминов необходимо для рационального подбора антиоксидантов. Скорости окисления диметиланилинов перекисью бензоила ¹, бензилдиметиламинов ClO_2 ² и анилинов надуксусной кислотой ³ удовлетворительно коррелируют с σ^- -константами Гаммета (ρ соответственно: -4,25, -0,324 и -1,86). Скорости окисления анилинов $K_3Fe(CN)_6$ ⁴ и $K_2S_2O_8$ ⁵ коррелируют с σ^+ -константами заместителей (ρ соответственно: -4,1 и -1,41), а скорость окисления триалкиламинов $K_3Fe(CN)_6$ хорошо коррелирует с σ^+ -константами заместителей ⁶ ($\rho^+ = -5,45$). На примере окисления диметиланилина замещенными перекисями бензоила было показано, что реакция мало чувствительна к эффекту заместителя в окислителе ($\rho = 0,181$) ¹. В некоторых случаях установлена корреляция скорости реакции окисления с потенциалами поля-

рографического окисления ^{1,2} и величинами pK_a аминов ². В работе ⁷ показано, что эффект антиокислительного действия аминов, найденный по замедлению скорости окисления изопропилбензола, коррелирует с σ^+ -константами заместителей, причем чувствительность этой реакции к электронным эффектам заместителей сильно снижается при переходе от замещенных анилинов ($\rho = -2,50$) к *N*-метиланилинам ($\rho = -1,60$) и *N,N*-диметиланилинам ($\rho = -0,54$).

Представления о механизме реакции окисления аминов противоречивы — в одних случаях ее рассматривают как реакцию нуклеофильного замещения ^{5,8}, в других случаях постулируется перенос электрона в лимитирующей стадии ^{1,2,6,9}.

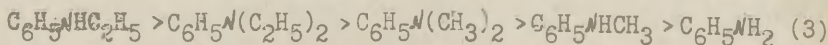
Удобным объектом для изучения реакций окисления аминов, заведомо протекающих с переносом электрона, являются трифенилвердазилевые соли (RN^+X^-), которые при восстановлении превращаются в стабильные трифенилвердазилевые радикалы ^{10,11}.



Скорость этой реакции мало зависит от природы растворителя ¹⁰ и описывается бимолекулярным кинетическим уравнением (2)

$$\frac{d[RN^+X^-]}{dt} = k_2 \cdot [RN^+X^-][Am] \quad (2)$$

В среде пропиленкарбоната и в ацетонитриле скорость окисления аминов RN^+X^- возрастает в ряду (3), который не совпадает с рядом изменения потенциалов полярографического окисления, потенциалов ионизации или pK_b аминов ¹¹.



Было сделано предположение, что скорость этой реакции зависит в значительной степени от нуклеофильности амина, перенос электрона с которого на RN^+ осуществляется в результате

образования довольно упорядоченного комплекса.

В настоящем сообщении мы приводим данные по влиянию заместителя в соли и амине на скорость этой реакции в ацетонитриле.

Экспериментальная часть

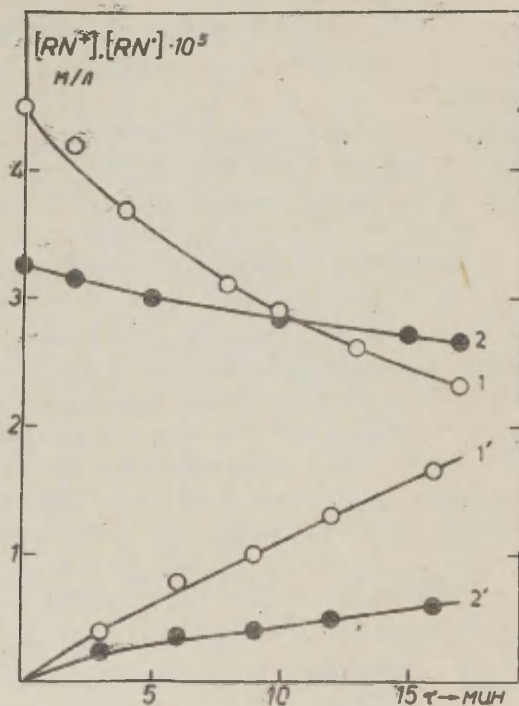
Тринитрометановые соли пара-С-фенилзамещенных трифенилвердазилов — $\text{CH}_3\text{O}-\text{RN}^+\text{C}(\text{NO}_2)_3$ (т.пл. 121° , $\lambda_{\text{макс.}} = 576 \text{ нм}$, $lg \epsilon = 3,91$), $\text{CH}_3-\text{RN}^+\text{C}(\text{NO}_2)_3$ (т.пл. $131-132^\circ$, $\lambda_{\text{макс.}} = 553 \text{ нм}$, $lg \epsilon = 4,03$), $\text{Cl}-\text{RN}^+\text{C}(\text{NO}_2)_3$ (т.пл. $130,5-131,5^\circ$, $\lambda_{\text{макс.}} = 545 \text{ нм}$, $lg \epsilon = 4,09$), и $\text{NO}_2-\text{RN}^+\text{C}(\text{NO}_2)_3$ (т.пл. $128-129^\circ$, $\lambda_{\text{макс.}} = 535 \text{ нм}$, $lg \epsilon = 4,1$) — синтезированы аналогично тринитрометановой соли трифенилвердазила I^2 $\text{H}-\text{RN}^+\text{C}(\text{NO}_2)_3$ (т.пл. $124-125^\circ$, $\lambda_{\text{макс.}} = 545 \text{ нм}$, $lg \epsilon = 4,06$). Значения $\lambda_{\text{макс.}}$ и $lg \epsilon$ даны для растворов в ацетонитриле. Жидкие амины (анилин, пара-фенетидин, *N*-этил-, *N,N*-диэтил-, *N*-метил- и *N,N*-диметиланилины) очищали двухкратной перегонкой в токе аргона, кристаллические (пара-Cl- и пара- CH_3 -анилины) — многократной кристаллизацией из спирта, а пара-аминофенол дважды возгоняли в вакууме. Скорость реакции контролировали спектроскопически по изменению поглощения раствора при $\lambda_{\text{макс.}} \text{X}-\text{RN}^+\text{C}(\text{NO}_2)_3$ и при $\lambda_{\text{макс.}} \text{X}-\text{RN}^\cdot$ (720–730 нм) I^3 . Расчет кинетических опытов производили по изменению концентрации $\text{X}-\text{RN}^+$.

Результаты и обсуждение

Скорость окисления всех изученных аминов $\text{X}-\text{RN}^+\text{C}(\text{NO}_2)_3$ в CH_3CN удовлетворительно описывается кинетическим уравнением (2). Константы скорости реакции окисления анилина и *N*-алкиланилинов хорошо сохраняются в каждом отдельном опыте при прохождении реакции по $\text{X}-\text{RN}^+$ на $\sim 70\%$. В случае пара-замещенных анилинов значение k_2 удовлетворительно сохраняется при прохождении реакции по $\text{X}-\text{RN}^+$ только на $\sim 20\%$, после чего константа скорости начинает возрастать. Наблюдающийся автокаталитический эффект обусловлен, по-видимому, последующими реакциями катион-радикалов аминов I^4 .

Выход радикала при окислении аминов замещенными трифе-

и сверхдизильными солями, как и в случае $\text{H}-\text{RN}^+\bar{\text{C}}(\text{NO}_2)_3$, несколько ниже теоретического и падает в ряду: диалкиланилин > моноалкиланилин > ананин.



Кинетика окисления диметиланилина ($0,0277$ моль/л) $\text{NO}_2-\text{RN}^+\bar{\text{C}}(\text{NO}_2)_3$ ($4,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и $\text{CH}_3\text{O}-\text{RN}^+\bar{\text{C}}(\text{NO}_2)_3$ ($3,26 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в CH_3CN при 20° .
 1, 1' - окисление $\text{NO}_2-\text{RN}^+\bar{\text{C}}(\text{NO}_2)_3$
 2, 2' - окисление $\text{CH}_3\text{O}-\text{RN}^+\bar{\text{C}}(\text{NO}_2)_3$

На рисунке приведены характерные кинетические кривые окисления диметиланилина $\text{CH}_3\text{O}-\text{RN}^+\bar{\text{C}}(\text{NO}_2)_3$ и $\text{NO}_2-\text{RN}^+\bar{\text{C}}(\text{NO}_2)_3$ в CH_3CN при 20° . Восходящие кривые иллюстрируют нараста-

Таблица I

Величины k_2 окисления аминов трифенилвердазильными солями (20°) и потенциалы их полярографического восстановления в ацетонитриле

$X-RN^+$	$E_{1/2}$ в	$k_2 \cdot 10^3$, л/моль·сек *				
		$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5NHCH_3$	$C_6H_5N(CH_3)_2$	$C_6H_5NHC_2H_5$	$C_6H_5N(C_2H_5)_2$
NO_2-RN^+	0,250	0,91±0,04	14,1±0,1	29,0±2,0	169±6	46,3±3
$Cl-RN^+$	0,205	0,52±0,03	7,9±0,3	14,2±0,2	126±5	31,5±2
$H-RN^+$	0,180	0,40±0,03	5,5±0,1	9,5±0,5	93±5	21,2±3
CH_3-RN^+	0,150	0,34±0,04	4,8±0,1	8,0±0,5	83±3	19,1±1
CH_3O-RN^+	0,145	0,32±0,03	3,8±0,2	6,7±0,2	67±2	15,9±1

* Даны среднеарифметические значения констант со среднеквадратичной ошибкой.

В табл. I приведены значения констант скорости окисления анилина и N -алкиланилинов $X-RN^+ \bar{C}(NO_2)_3$ и потенциалы полярографического восстановления солей ($E_{1/2}$) в CH_3CN . Скорость окисления всех аминов превосходно или хорошо коррелирует с σ -константами Гаммета.

$$\begin{aligned}
 \lg k/k_0 &= 0,44 \sigma, & \tau &= 0,999, & s_0 &= 0,025 & (C_6H_5NH_2) \\
 \lg k/k_0 &= 0,54 \sigma, & \tau &= 0,990, & s_0 &= 0,020 & (C_6H_5NHCH_3) \\
 \lg k/k_0 &= 0,61 \sigma, & \tau &= 0,999, & s_0 &= 0,019 & (C_6H_5N(CH_3)_2) \\
 \lg k/k_0 &= 0,37 \sigma, & \tau &= 0,976, & s_0 &= 0,018 & (C_6H_5NHC_2H_5) \\
 \lg k/k_0 &= 0,44 \sigma, & \tau &= 0,984, & s_0 &= 0,028 & (C_6H_5N(C_2H_5)_2)
 \end{aligned}$$

Реакции окисления аминов мало чувствительны к электронным эффектам заместителей в трифенилвердазильной соли, причем в ряду аминов $C_6H_5NH_2 - C_6H_5NHCH_3 - C_6H_5N(CH_3)_2$

величина константы реакции возрастает с увеличением скорости окисления, а в ряду $C_6H_5NH_2 - C_6H_5NHCH_2H_5 - C_6H_5N(C_2H_5)_2$ величина ρ меняется мало. Наблюдающиеся соотношения обусловлены, видимо, различными стерическими эффектами метильных и этильных групп II.

Величины логарифмов констант скорости хорошо коррелируют с потенциалами полярографического восстановления $X-RN^+ \bar{C}(NO_2)_3$ (уравнение Димрота).

$$\begin{aligned} \lg k &= 4,20 E_{\frac{1}{2}}, \quad \tau = 0,987, \quad s_0 = 0,015 \quad (C_6H_5NH_2) \\ \lg k &= 5,14 E_{\frac{1}{2}}, \quad \tau = 0,988, \quad s_0 = 0,029 \quad (C_6H_5NHCH_3) \\ \lg k &= 5,77 E_{\frac{1}{2}}, \quad \tau = 0,988, \quad s_0 = 0,032 \quad (C_6H_5N(CH_3)_2) \\ \lg k &= 3,59 E_{\frac{1}{2}}, \quad \tau = 0,981, \quad s_0 = 0,025 \quad (C_6H_5NHCH_2H_5) \\ \lg k &= 4,29 E_{\frac{1}{2}}, \quad \tau = 0,985, \quad s_0 = 0,027 \quad (C_6H_5N(C_2H_5)_2) \end{aligned}$$

Обычно предполагают¹⁵, что для реакций переноса одного электрона константа в уравнении Димрота должна быть близкой к 8,5. Как видим, это не необходимое условие.

Таблица 2

Значения k_2 окисления замещенных анилинов $H-RN^+ \bar{C}(NO_2)_3$ в CH_3CN и величины $E_{\frac{1}{2}}$ и pK_a аминов

Амин	$k_2 \cdot 10^4$, л/моль·сек	$E_{\frac{1}{2}}$	pK_a
п-СТ- $C_6H_4NH_2$	$0,35 \pm 0,03$	0,95	3,98
$C_6H_4NH_2$	$4,0 \pm 0,3$	0,78	4,58
п- $CH_3-C_6H_4NH_2$	$7,8 \pm 1,5$	0,70	5,12
п- $C_2H_5O-C_6H_4NH_2$	94 ± 14	0,59	5,25
п-ОН- $C_6H_4NH_2$	350 ± 50	0,41	5,50

В табл.2 приведены значения констант скорости реакций окисления пара-замещенных анилинов $H-RN^+ \bar{C}(NO_2)_3$ в сопоставлении с величинами потенциалов полярографического окис-

ления $E_{1/2}$ ^{I6} и pK_a аминов ^{I7}. Скорость окисления замещенных анилинов удовлетворительно коррелирует с σ -константами Гаммета, величинами $E_{1/2}$ (уравнение Димрота) и значениями pK_a (уравнение Бренстеда).

$$\lg k/k_0 = -5,01 \sigma, \quad \rho = 0,967, \quad s_0 = 0,139$$

$$\lg k = -5,75 E_{1/2}, \quad \rho = 0,987, \quad s_0 = 0,072$$

$$\lg k/k_0 = 1,86 pK_a, \quad \rho = 0,960, \quad s_0 = 0,230$$

Скорость окисления анилинов $H-RN^+ \bar{C}(NO_2)_3$, как и другими окислителями ^{I,4}, сравнительно сильно зависит от электронных эффектов заместителя в амине. Отсутствие корреляции скоростей окисления N -алкиланилинов с $E_{1/2}$, pK_a и потенциалами ионизации аминов ^{II} можно объяснить пространственными эффектами алкильной группы.

Наличие корреляционных соотношений типа уравнения Гаммета, Димрота и др. часто рассматривают как доказательство того, что в лимитирующей стадии химического процесса происходит перенос электронов ^{I,15,18}. Действительно, в изученных нами реакциях окисления аминов трифенилвердазильными солями, которые заведомо протекают с переносом одного электрона, наблюдаются хорошие корреляционные соотношения, как со стороны реагента, так и со стороны субстрата. Однако следует отметить, что это не является достаточным условием для выводов о переносе электрона в лимитирующей стадии реакции. В самом деле, в лимитирующей стадии реакции окисления трифенилвердазильных радикалов перекисями бензоила не происходит переноса электрона ^{I9}, хотя скорости этих реакций хорошо коррелируют с σ -константами Гаммета (заместитель в радикале) ²⁰, σ^+ -константами Тафта (заместитель в перекиси) ^{I9} и $E_{1/2}$ окисления трифенилвердазолов и $E_{1/2}$ восстановления перекисей.

Сопоставление уравнений Димрота для реакций окисления аминов $X-RN^+ \bar{C}(NO_2)_3$ и трифенилвердазила перекисями бензоила в пропиленкарбонате ($\lg k = 32,87 \cdot E_{1/2}$, $\rho = 0,981$) ^{I9} показывает, что величина константы в этом уравнении не может служить основанием для количественного учета электронов,

переходящих в элементарном акте. (Величина $\alpha = 32,87$ для реакции окисления трифенилвердазилов, согласно ¹⁵, должна говорить о переносе четырех электронов с RN' на перекись бензоила).

Наличие корреляционных соотношений указывает, что во всей изученной серии реагентов осуществляется одинаковый механизм ²¹, выяснение его сути требует дополнительных исследований.

Литература

- I. Д.Г.Победимский, Успехи химии, 40, 254 (1971).
2. D.H.Rosenblatt, L.A.Hull, D.C.De Luca, G.T.Davis, R.C.Weglein, H.K.R.Williams, J.Am.Chem.Soc., 89, 1158 (1968).
3. K.M.Ibne-Rase, J.O.Edwards, J.Am.Chem.Soc., 84, 763 (1962).
4. P.S.Radhakrishnamurti, Panda Rama Kruhsna, Indian J.Chem., 9, 1247 (1971).
5. N.Venkatasubramanian, A.Sabesan, Ganad.J.Chem., 47, 3710 (1969).
6. C.A.Audeh, J.R.Lindsay Smith, J.Chem.Soc., B, 1280 (1970).
7. Басаев Р.М. Сб. 22-я науч. конф. Ярославского технолог. ин-та; Ярославль, 1971.
8. D.B.Denney, D.Z.Denney, J.Am.Chem.Soc., 82, 1989 (1960).
9. Д.Г.Победимский, А.Л.Бучаченко, М.Б.Нейман, ЖФХ, 42, 1436 (1968).
10. О.Г.Сидякин, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, ДАН УРСР, Б, 363 (1973).
11. А.Г.Сидякин, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, этот сборник, 10, № 3(37) 647 (1973).
12. R.Kuhn, F.A.Neugebauer, H.Trischmann, Monatsh., 97, 1280 (1966).
13. R.Kuhn, H.Trischmann, Monatsh., 95, 457 (1964).
14. E.T.Seo, R.F.Nelsen, J.M.Fritsch, L.S.Marcoux, D.W.Lee-
dy, R.N.Adams, J.Am.Chem.Soc., 88, 3498 (1966).
15. И.Г.Арзаманова, Р.М.Логвиненко, А.Е.Гринберг, А.Я.Гур-
вич, ЖФХ, 46, 2360 (1972).
16. В.Д.Безуглый, Ю.П.Бейлис, ЖОХ, 36, 787 (1966).

17. Справочник химика, т.3, изд. "Химия", 98 (1971).
18. Д.Х.Расулова, А.А.Володькин, В.В.Ершов, Н.Н.Бубнов, А.И.Прокофьев, С.П.Солодовников, С.Г.Кукес, Изв.АН СССР, сер.хим., 1446 (1972).
19. Б.М.Ярмолук, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, **этот выпуск**, стр. 893 (1973).
20. Б.М.Ярмолук, О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, Э.А.Пономарева, **этот выпуск**, стр. 901 (1973).
21. В.А.Пальм, Успехи химии, 30, 1069 (1961).

The Substituent Effect on the Oxidation Reactions of Aromatic Amine with Triphenylverdazyl Salts

A.G. Sidyakin, O.M. Polumbrik, and G.F. Dvorko

All-Union Research and Design Institute of Petroleum and Petrochemical Industry, Kiev

Received September 26, 1973

S u m m a r y

The kinetics of oxidation of aniline and N-alkylanilines with trinitromethane salts of C-phenyl-substituted triphenylverdazyl ($X-RN^+\bar{C}(NO_2)_3$, $X = H, CH_3, CH_3O, Cl, NO_2$) and that of p-substituted anilines with trinitromethane salts of triphenylverdazyl in CH_3CN at 20° was studied spectroscopically. The reaction rate is described by the equation $v = k \cdot [X-RN^+\bar{C}(NO_2)_3] \cdot [Am]$ and correlated with σ -constants of substituents

in the salt: $\lg k/k_0 = 0.44$, $r = 0.999$ ($C_6H_5NH_2$)
 $\lg k/k_0 = 0.54$, $r = 0.990$ ($C_6H_5NHCH_3$)
 $\lg k/k_0 = 0.61$, $r = 0.999$ ($C_6H_5N(CH_3)_2$)
 $\lg k/k_0 = 0.37$, $r = 0.976$ ($C_6H_5NHC_2H_5$)
 $\lg k/k_0 = 0.44$, $r = 0.984$ ($C_6H_5N(C_2H_5)_2$),

amine: $\lg k/k_0 = -5.01$, $r = 0.967$,
as well as with $E_{1/2}$ of the oxidation of amines (Dimroth's equation): $\lg k = -5.75 E_{1/2}$, $r = 0.987$,

pK_a of amines (Brönsted's equation):
 $\lg k/k_0 = 1.86 pK_a$, $r = 0.960$

and $E_{1/2}$ of the reduction of salts (Dimroth's equation):

$\lg k = 4.20 E_{1/2}$, $r = 0.987$ ($C_6H_5NH_2$)
 $\lg k = 5.14 E_{1/2}$, $r = 0.988$ ($C_6H_5NHCH_3$)
 $\lg k = 5.77 E_{1/2}$, $r = 0.988$ ($C_6H_5N(CH_3)_2$)
 $\lg k = 3.59 E_{1/2}$, $r = 0.981$ ($C_6H_5NHC_2H_5$)
 $\lg k = 4.29 E_{1/2}$, $r = 0.985$ ($C_6H_5N(C_2H_5)_2$).

КОРРЕЛЯЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ОСНОВНОСТИ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ И ПРОСТЫХ ЭФИРОВ С КОНСТАНТАМИ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

И.А.Коппель, А.И.Пав, В.О.Пихл

Лаборатория химической кинетики и катализа,
Тартуский госуниверситет, г. Тарту, Эст.ССР

Поступило 15 сентября 1973 г.

Рассматривается влияние заместителей R_1 и R_2 на параметры основности спиртов и простых эфиров R_1OR_2 , приравненные соответствующим сдвигам $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$ ИК-частот валентных колебаний ОН-группы фенола в CSl_4 .

Осуществлена количественная корреляция общей основности алифатических спиртов к простым эфирам общей формулой R_1OR_2 от факторов строения. Доминирующим является индукционное влияние радикалов R_1 и R_2 , а вклад накопления α -водородных и α -углеродных атомов намного меньше. Вкладом влияния стерического фактора можно пренебречь.

Сделано ряд частично-успешных попыток корреляции параметров общей основности алифатических простых эфиров и спиртов с факторами строения.

Так, в работах^{1,2} продемонстрирована приложимость простого однопараметрового уравнения Тафта к описанию изменения параметров растворимости $\text{HCl}(\beta)$ в алифатических спиртах ($\beta = c_{\text{HCl}}/c_{\text{ROH}}$) со строением спирта*.

*Корреляции функции из растворимости HCl в спиртах с индукционными и стерическими постоянными, а также с включе-

Установлено⁴ также, что зависимости от строения смещений валентных колебаний ОН-группы фенола $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$ при образовании Н-связи с алифатическими простыми эфирами в CCl_4 и сдвигов валентных колебаний связи Н-Сl при комплексообразовании с несколькими алифатическими спиртами⁵ удовлетворительно описываются уравнением, учитывающим лишь индукционный эффект заместителя. К аналогичным результатам пришли Камлет с сотр.⁶ и Арнетт⁷, коррелирующие, соответственно, относительную основность спиртов и значения pK_a простых эфиров.

До сих пор, однако, в литературе отсутствуют примеры соблюдения единных для обеих этих классов кислородных оснований закономерностей варьирования их общей основности со структурой.

Наоборот, легко убедиться, что как в случае параметров растворимости Жерара (Рис. I) так и измеренных в сильноокислых растворах величин pK_a спиртов и простых эфиров, такая простая общая взаимосвязь отсутствует.

Более того, оказывается, что вопреки ожидаемому на основе влияния индукционного эффекта заместителей, спирты являются более сильными основаниями, чем простые эфиры

$$(\text{pK}_a^{\text{ROH}} > \text{pK}_a^{\text{R}_1\text{OR}_j} \quad \text{и} \quad \beta_{\text{HCl}}^{\text{ROH}} > \beta_{\text{HCl}}^{\text{R}_1\text{OR}_j}).$$

Несовместимость указанных параметров относительной основности спиртов и простых эфиров связано, скорее всего, различием механизмов кислотно-основного взаимодействия между стандартной кислотой (напр. HCl) и различными по своей природе основаниями.

Ием факторов полярности и поляризуемости среды приведены в работе³.

$$\Delta\nu_{\text{PhOH}} = \sqrt{\text{CCl}_4}_{\text{PhOH}} - \sqrt{\text{CCl}_4}_{\text{PhOH} \dots \text{OR}_1\text{R}_j} (\text{см}^{-1}), \quad \text{где}$$

$$\sqrt{\text{CCl}_4}_{\text{PhOH}} \quad \text{и} \quad \sqrt{\text{CCl}_4}_{\text{PhOH} \dots \text{OR}_1\text{R}_j} \quad \text{относятся, соответственно,}$$

к колебаниям "свободной" и связанной основанием посредством Н-связи ОН-группы фенола в CCl_4 .

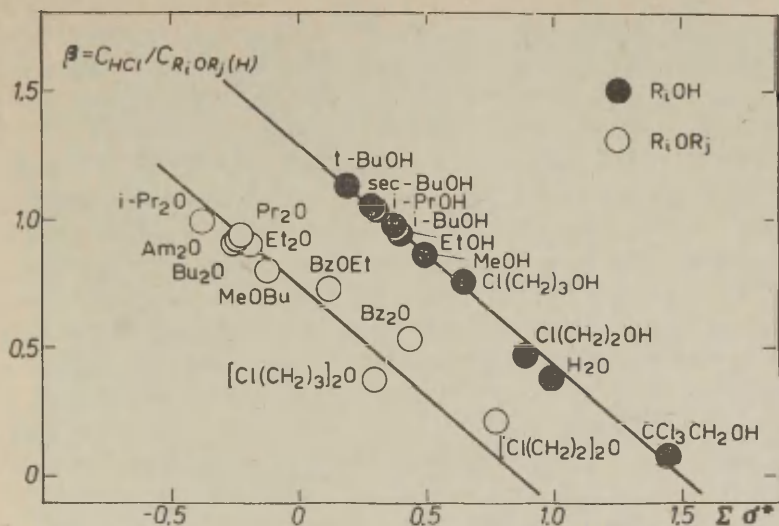
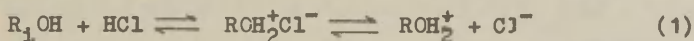
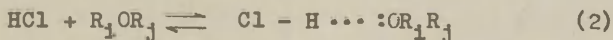


Рис. I. Корреляция параметров растворимости HCl в спиртах R_1OH и простых эфирах R_1OR_j с $\sum \sigma^*$

Так, если протонирование спиртов R_1OH в растворах HCl можно схематически представить уравнением



то в случае простых эфиров наиболее правдоподобной является схема, предполагающая комплексообразование между кислотой и основанием согласно схеме:



Естественно, что такое различие в физической сущности процессов должно отражаться и в различном поведении измеряемых в эксперименте параметров.

Несмотря на то, что в литературе имеется обилие (около 80 соединений) данных по параметрам $\Delta \chi_{PhOH}$ простых эфиров в среде CCl_4 (для ссылок см. ^{4,5}), из-за крайней ограничен-

ности и несистематичности набора¹⁰⁻¹² аналогичных величин для комплексообразования PhOH с мономерными молекулами спиртов в тех же условиях до сих пор не сделано попытки описать единой зависимостью влияние строения указанных кислородных оснований на их общую основность, выражаемой величинами $\Delta\sqrt{\text{PhOH}}$

Отчасти для заполнения этого пробела, нами в настоящей работе экспериментально определены параметры $\Delta\sqrt{\text{PhOH}}$ для целого ряда алифатических спиртов с существенно варьирующей электронодонорной способностью. Поскольку вода и спирты являются одновременно и наиболее часто используемыми в большинстве областях химии растворителями, то знание их общей основности важно и с точки зрения построения универсальной шкалы нуклеофильной сольватирующей способности растворителей.

Измеренные в этой работе величины $\Delta\sqrt{\text{PhOH}}$ для спиртов и соответствующие литературные данные^{*} для алифатических простых эфиров представлены в Табл. I.

Статистический анализ приведенных в Табл. I данных проводилась на ЭВМ "Напри-2" согласно уравнению⁴

$$\Delta\sqrt{\text{PhOH}} = \Delta\sqrt{\text{PhOH}}^0 + \rho^* \sum \sigma^* + \delta \sum E_{\text{H}}^0 + h \sum \Delta n \quad (3)$$

где σ^* и E_{H}^0 индукционные и стерические константы заместителей R_1 и R_2 , $n = n_{\text{H}} + 0,4 n_{\text{C}}$, где n_{H} и n_{C} числа $-\text{C}-\text{H}$ и $-\text{C}-\text{C}-$ связей в α -положении к кислороду в соединениях $R_1\text{OR}_2$

и его частным вариантам. Результаты корреляционной обработки сведены в Табл. 2.

Из таблицы 2 и рис. 2 очевидно, что доминирующим структурным фактором, влияющим на общую основность ($\Delta\sqrt{\text{PhOH}}$) как спиртов, так и простых эфиров $R_1\text{OR}_2$ является индукционный эффект заместителей R_1 и R_2 , расположенных у центра основности.

В согласии с выводами работы⁴ эффект накопления α -водородных и углеродных атомов, хотя статистически значим, весьма существенно уступает вкладу индукционного влияния замес-

^{*}Виниловые и ароматические эфиры исключены из рассмотрения (см. работу⁴).

Таблица I

Значения $\Delta \nu_{\text{PhOH}}$ соединений R_1OR_2 при комплексно-образований с фенолом в CCl_4 (в см^{-1})

R_1OR_2	$\Delta \nu_{\text{PhOH}}^{\circ}$	R_1OR_2	$\Delta \nu_{\text{PhOH}}^{\circ}$
1. HOH^{B}	156 ± 4	23. MeOPr	263
2. MeOH^{I}	218 ± 8	24. MeOBu	263
3. EtOH^{II}	235 ± 4	25. $\text{MeO}(i\text{-Bu})$	262
4. $i\text{-PrOH}^{\text{e}}$	236 ± 5	26. $\text{MeO}(t\text{-Bu})$	295
5. BuOH	230^{IO}	27. MeOAm	263
6. $i\text{-BuOH}^{\text{X}}$	230 ± 4	28. $\text{MeO}(i\text{-Am})$	261
7. $\text{sec-BuOH}^{\text{3}}$	240 ± 7	29. $\text{MeO}(i\text{-Hex})$	262
8. $t\text{-BuOH}^{\text{II}}$	247 ± 8	30. $\text{MeOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	248
9. $t\text{-AmOH}^{\text{II}}$	261 ± 3	31. MeOCH_2OMe	223
10. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}^{\text{K}}$	204 ± 2	32. MeOCH_2Cl	150
11. $c\text{-HexOH}^{\text{II}}$	242 ± 6	33. $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	208
12. $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}^{\text{M}}$	183 ± 2	34. $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2$	238
13. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}^{\text{H}}$	224 ± 11	35. $\text{O}[(\text{CH}_2)_4\text{OMe}]_2$	263
14. $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}^{\text{O}}$	238 ± 11	36. $\text{Et}_2\text{O}^{\text{II}}$	280 ± 3
15. $\text{O}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}^{\text{II}}$	143 ± 5	37. EtOPr	272
16. $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{OH}^{\text{P}}$	213 ± 7	38. $\text{EtO}(i\text{-Pr})$	277
17. $\text{CCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{COH}^{\text{C}}$	145 ± 17	39. EtOBu	277
18. $\text{PhCH}_2\text{OH}^{\text{T}}$	208 ± 8	40. $\text{EtO}(t\text{-Bu})$	298
19. PhCHOH^{Y}	162 ± 2	41. EtOAm	275
20. $\text{Ph}_3\text{COH}^{\text{Ф}}$	154 ± 9	42. $\text{EtO}(i\text{-Am})$	272
21. $\text{Ph}_2\text{EtCOH}^{\text{X}}$	182 ± 15	43. $\text{EtOCH}_2\text{Cl}^{\text{Ч}}$	169 ± 6
22. Me_2O	246	44. $\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	227

R_1OR_2	$\Delta\sqrt{V_{PhOH}}$	R_1OR_2	$\Delta\sqrt{V_{PhOH}}$
45. $EtOC\equiv CH$	90	57. Am_2O	275
46. $EtOCH_2CH=CH_2$	256	58. Hex_2O	278
47. $EtOCH_2Ph$	219	59. Oct_2O	280
48. $CHMe(OEt)_2$	241	60. $O(CH_2CH=CH_2)_2$	242
49. $CHMe_2(OEt)_2$	257	61. $EtPrCHOCHMeCH_2Cl$	242
50. Pr_2O	279	62. $(PhCH_2)_2O$	233
51. $PrO(1-Pr)$	287	63. $CH_2ClOCH_2CH_2Cl$	117
52. $1-Pr_2O$	293	64. $O(CH_2CH_2Br)_2$	174
53. $1-PrO(t-Bu)$	305	65. $CH_2(CH_2)_2O$	282
54. Bu_2O	285	66. $CH_2(CH_2)_2CH_2O$	287
55. $CHMe(OBu)_2$	242	67. $CH_2(CH_2)_3CH_2O$	290
56. $t-Bu_2O$	321	68. $O(CH_2)_2O(CH_2)_2$	237

^a Если особо не указано, значения $\Delta\sqrt{V_{PhOH}}$ для спиртов и воды измерены в настоящей работе. Значение $\Delta\sqrt{V_{PhOH}}$ для Et_2O см. в табл. 3.

Ссылки на $\Delta\sqrt{V_{PhOH}}$ для остальных соединений можно найти в работе².

^б Для величин $\Delta\sqrt{V_{PhOH}}$, измеренных в настоящей работе, указаны среднеквадратичные ошибки отдельных измерений.

^в Влажный CCl_4 .

^г 0,003–0,01 М $MeOH$.

^д 0,008–0,02 М $EtOH$.

^е 0,01–0,02 М $1-PrOH$.

^ж 0,01–0,02 М $1-BuOH$.

^з 0,008–0,04 М $sec-BuOH$.

^и 0,015–0,03 М $t-BuOH$.

^й 0,01–0,04 М $t-AmOH$.

^к 0,02 М $CH_2=CHCH_2OH$.

^л 0,01–0,03 М $c-HexOH$.

^м 0,02–0,05 М $ClCH_2CH_2OH$.

^н 0,003–0,04 М $HOCH_2CH_2OH$.

^о 0,005–0,03 М $MeOCH_2CH_2OH$.

^п 0,025–0,05 М $O_2NCH_2CH_2OH$.

^р 0,02–0,04 М $Cl(CH_2)_3OH$.

^с 0,02–0,07 М $CCl_3(CH_3)_2COH$.

Γ 0,005-0,04 M PhCH_2OH . Υ 0,005 - 0,02 M Ph_2CHOH .
 Φ 0,01 - 0,03 M Ph_3COH . χ 0,005 - 0,02 M Ph_2EtCOH .
 Π 0,02-0,4 M Et_2O . Значение $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$, измеренное
 в этой работе 280 ± 3 (cm^{-1}).
 Ψ Эта работа; 0,01 - 0,3 M EtOCH_2Cl .

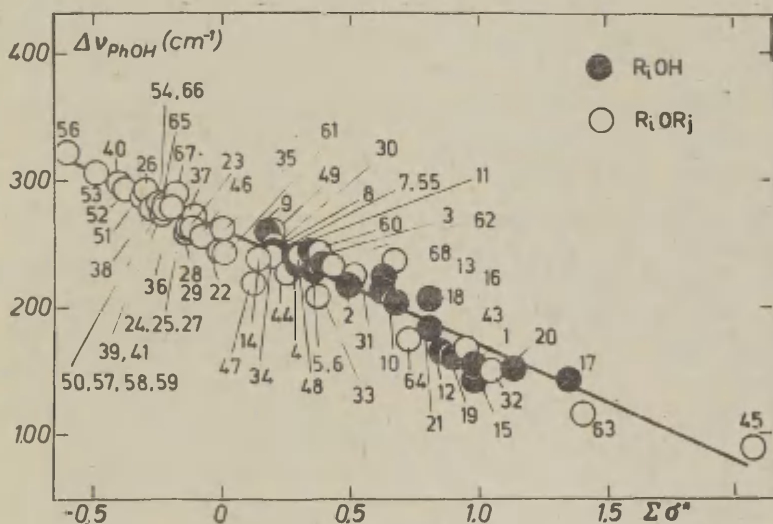


Рис. 2. Зависимость $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$ от $\sum\sigma^*$ для соединений R_1OR_j . Нумерация точек соответствует Табл. I. Прямая линия проведена через точки согласно варианту № I из Табл. 2.

Таблица 2

Корреляция^а сдвигов валентных колебаний ОН-группы фенола $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$ при комплексообразовании с основаниями B_2OR_2 с $\sum \sigma^*$, стерическими^в и гиперконъюгационными^г параметрами Δ в согласно уравнению (3)

	$\Delta\nu_{\text{PhOH}}^\circ$	$\rho^{\pm}_{\text{B}_2\text{OR}_2}$	$\delta_{\pm\text{B}_2}$	$\text{h}^{\pm}_{\text{B}_2\text{H}}$	R	s	s%
I. д	259,7 $\pm 1,3$	-89,6 $\pm 2,3$	0,0	-	0,979	9,8	4,3
2. д	269,0 $\pm 3,7$	-92,2 $\pm 2,4$	0,0	-2,29 $\pm 0,85$	0,981	9,2	4,0
3. е	271,8 $\pm 3,7$	-91,8 $\pm 2,3$	0,0	-2,94 $\pm 0,84$	0,983	8,8	3,8

^а R - коэффициент корреляции, s - стандартное отклонение, $s\% = s \cdot 100 / \Delta \Delta\nu_{\text{PhOH}}^{\text{max}} \cdot \Delta \Delta\nu_{\text{PhOH}}^{\text{max}}$ - диапазон варьирования коррелируемого параметра. 0,0 в таблице означает, что вклад этого члена статистически незначим.

^б σ^* - константы заимствованы из работ¹³⁻¹⁵ или вычислены исходя из принципа аддитивности, используя для электроотрицательных заместителей информацию ($z_{\text{CH}_2}^* = 0,35$) из работ¹⁵.

^в E_s° - константы, в основном, взяты из источников 13, 14. Отсутствующие там значения оценены из соображений аналогии.

^г По аналогии с работой⁴ принято, что двойная и тройная связи вступают в "гиперконъюгацию" как две или три ординарных связей; C-O и C-Cl связи приняты эквивалентными C-C связям.

д Исключены соединения № 15, 47 и 68.

е Исключены соединения № 1, 15, 47 и 68.

тителей (см. № 3 из табл.2). Более того: сравнение вкладов этого члена ($\Delta \Delta \nu_{\max} = -6$; $h \Delta \Delta \nu_{\max} = 6 \cdot 2,94 \approx 18$ (см⁻¹) с средне-квадратическими ошибками отдельных измерений (см. Табл.1) убеждает, что лишь в некоторых случаях вклад этого эффекта значим.

Отрицательный знак[‡] параметра h (в терминах работы⁴ - акцепторная гиперконъюгация) по всей вероятности свидетельствует о стерическом происхождении этого феномена (ср. также с работой¹⁶). В то же время следует заметить, что стерический член, включающий E_s^0 -константы заместителей статистически незначим.

Хотя нет сомнений в том, что параметры общей основности алифатических спиртов и простых эфиров подчиняются общей закономерности с доминирующей ролью индукционного эффекта, все же следует заметить, что поведение соединений № 1, 15, 47 и 68 не подчиняется такому описанию.

По всей вероятности, причина отклонения точки для β -нитроэтанола заключается в наложении образования внутримолекулярной водородной связи на взаимодействие между фенолом и спиртом.

Причина аномально высокой основности (см. также^{3,17}) диоксана не ясны, хотя давно известна повышенная активность диоксана и в качестве растворителя. Трудно дать разумное объяснение заниженной основности бензилэтилового эфира и воды. Вычисленное согласно варианту 3 из Табл. 2 значение $\Delta \nu_{\text{PhOH}}$ для H_2O равно 182 (см⁻¹), вариант 1 дает величину 177 (см⁻¹). Независимое приближенное вычисление этого параметра может быть осуществлено в рамках проверки соблюдения принципа аддитивного влияния заместителей. Действительно, для соединений R_1OR_j принцип аддитивности записывается в виде:

$$\Delta \nu_{\text{R}_1\text{OR}_j} = (\Delta \nu_{\text{R}_1\text{OR}_0} + \Delta \nu_{\text{R}_0\text{OR}_j}) - \Delta \nu_{\text{R}_0\text{OR}_0} \quad (4)$$

[‡]Формально, накопление α -водородных и углеродных атомов дестабилизирует комплекс донора Н-связи с основанием.

где R_0 - стандартный заместитель. Как видно, должно соблюдаться линейная зависимость левой части уравнения от суммы ($\Delta\sqrt{R_1OR_0} + \Delta\sqrt{R_0OR_1}$) с единичным наклоном, а отрезок ординаты должен быть равным значению $\Delta\sqrt{PhOH}$ для стандартного основания.

Принимая, что R_0 -H и используя данные для соединений № 2-6, 8, 10, 12, 16, 17, 22, 24-26, 30, 36, 38-40, 44, 46, 52, 53, 56, 60, 62 из Табл. I, можно прийти к следующему результату:

$$\Delta\sqrt{R_1OR_j} = 1,02 \pm 0,07 (\Delta\sqrt{R_1OR_0} + \Delta\sqrt{R_0OR_j}) - 193 \pm 33$$

$$R = 0,963; s = 8,5$$

Как видно, свободный член (т.е. $\Delta\sqrt{PhOH}$ для H_2O) в пределах погрешностей определения совпадает с только что приведенными значениями, хотя и по-прежнему резко отличается от экспериментального значения, приведенного в Табл. I. Судить о том, связаны ли эти отклонения с ошибочностью экспериментального значения $\Delta\sqrt{PhOH}$, или "особым" поведением воды не представляется пока возможным. Следует обратить внимание на любопытный факт совпадения величины ρ^* из корреляции параметров общей основности соединений R_1OR_j с аналогичной величиной, описывающей чувствительность параметров основности соединений R_1SR_j от строения ($\rho^* = -90^{18}$). В то же время, при равенстве параметра $\sum \sigma^*$, последние являются более слабыми основаниями ($\Delta\sqrt{PhOH(R_1SR_j)} = 227$).

Экспериментальная часть

Реактивы: Используемые в настоящей работе реактивы очищены по стандартным методикам¹⁹.

Методика ИК-измерений

ИК-спектры системы фенол-основанные (спирт) в среде CCl_4 снимались на спектрофотометре ИКС-14 с повышенной чувствительностью. Запись спектров велась в области $3750-3000 \text{ см}^{-1}$ (призма LiF). Толщина слоя раствора 10 мм, применялись окошки квет из кварца. Для калибрования спектрометра

снимались спектры паров аммиака (длина оптической пути в газовой кювете — 10 см) и полиэтиленовой пленки. Измерения проводились при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Использовалась дифференциальная методика: в кювете сравнения находился раствор основания в CCl_4 с той же концентрацией, что и в изучаемой системе с фенолом.

Концентрация фенола, как правило, была в пределах $3 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ М и никогда не превышала $1 \cdot 10^{-2}$ М. Диапазоны концентрации спиртов указаны в Табл. I.

Специальными опытами было показано, что варьирование концентрации основания (спирта) в указанных пределах не влияет на частоту колебаний связанной ОН-группы фенола, что свидетельствует об отсутствии искажающего результаты влияния автоассоциации спирта в условиях опыта.

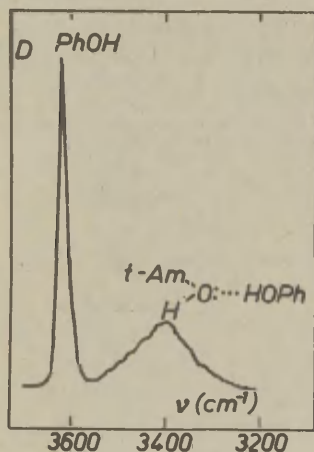


Рис. 3. ИК-спектр системы
фенол — *t*-AmOH в CCl_4 ;
 $C_{\text{PhOH}} = 0,003$ М;
 $C_{t\text{-AmOH}} = 0,01$ М

Установлено также, что влиянием малых добавок воды на вид спектра можно практически пренебречь в случае всех оснований, основность которых значительно превышает ($\Delta\nu_{\text{PhOH}} > 200 \text{ см}^{-1}$) основность воды. Так, например, вполне неразличимые данные получаются для растворов, приготовленные с использованием "абсолютного" или 96% этанола. Для каждого

спирта проведено, в среднем, 7-8 измерений. В табл. I представлены их средние арифметические вместе с среднеквадратическими ошибками отдельных измерений.

Для установления положения максимумов полос поглощения свободной и связанной в комплекс ОН-группы фенола, нами использовалась описанная ранее²⁰ методика.

Для проверки методики снимались спектры растворов фенола в CCl_4 в присутствии некоторых оснований, для которых из различных литературных источников известны надежные значения $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$. Типичные результаты такой верификации приведены в Табл. 3.

Таблица 3

Сравнение измеренных в настоящей работе значений $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$ для некоторых оснований с литературными данными.

Основание	$\Delta\nu_{\text{PhOH}}$ (эта работа)	$\Delta\nu_{\text{PhOH}}$ (литература)	Среднее значение (литература)
Et_2O	280 ± 3^a	$288^{21}, 277^{22}, 279^{23}$ $275^{24}, 282^{25}, 276^{26}$ $281^{27}, 277^{28}, 288^{29}$ 279^{30}	280 ± 6^a
DMSO	367 ± 6^a	$350^{31}, 372^{27}, 364^{26}$ 357^{24}	361 ± 8^a
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	476 ± 6^a	$465^{23}, 471^{24}, 492^{32}$ $449^{33}, 465^{34}, 475^{35}$ $471^{36}, 468^{37}, 490^{38}$	470 ± 12^a
MeOH	218 ± 9^a	218^{11}	218
sec-BuOH	240 ± 7^a	242^{10}	242

^a Приведена среднеквадратическая ошибка отдельного измерения.

Согласие измеренных в этой работе величин $\Delta\nu_{\text{OH}}$ с литературными средними следует признать вполне удовлетворительным.

Типичный спектр представлен на рис.3.

Высокофторированные ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$) и -хлорированные ($\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$) спирты не вызывает воспроизводимых сдвигов колебаний OH-группы фенола в CCl_4 . Аналогичным результатам привело использование HCl вместо фенола в качестве протонодонора, что согласуется с данными работ⁵.

Л и т е р а т у р а.

1. W.Gerrard, E.D.Maoklen, Chem. Reve., 59, 1105(1959) и приведенные там ссылки.
2. L.S.Levitt, B.W.Levitt, Tetrahedron, 27, 3777 (1971).
3. I.A.Koppel, V.A.Palm, "Advances in Linear Free Energy Relationships", N.B. Chapman, J. Shorter (eds.), Plenum, London, New York, 1972, Chapt. V, стр. 278.
4. Б.А.Трофимов, Н.И.Шергина, С.Е.Коростова, Э.И.Косицына, О.Н.Вылегжанин, Н.А.Недоля, М.Г.Воронков, Реакц. способн. орган. соед., 8, вып. 4(30), 1047(1971).
5. И.С.Перелыгин, М.А. Климчук, Опт. и спектр., 29, 37(1970).
6. R.R.Minesinger, E.C.Kauser, M.K.Kamlet, J. Am. Chem. Soc., 93, 1342 (1971).
7. E.M.Arnett, C.Y.Wu, J.Am. Chem.Soc., 84 1684 (1962).
8. А.О.Кыргесаар, В.А.Пальм, А.Адерман, Уч. зап. ТГУ, серия хим., 95, 24 (1960).
9. И.А.Коппель, А.И.Пав, Реакц. способн. орган. соед., в печати.
10. L.P.Kuhn, J. Am.Chem.Soc., 74, 2492 (1952).
11. L.J.Bellamy, R.J.Pace, Spectrochim. Acta, 22, 525 (1966).
12. R.West, R.H.Baney, J. Am. Chem. Soc., 81, 6145 (1959).
13. Справочник химика, т.Ш, "Химия", Л. 1964.

14. Ю.А.Хданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Ростов-на-Дону, 1966.
15. И.А.Коппель, М.М.Карельсон, В.А.Пальм, Реакц. способн. орган. соедин., 10, вып. 2(36), 497(1973).
16. Б.И.Истомин, В.А.Пальм, Реакц. способн. орган. соедин. 9, вып.4(34), 1104(1972).
17. M.M.Ledger, P.Suppan, Spectrochim. Acta, 23A, 641 (1967).
18. Б.А.Трофимов, И.И.Шергина, Э.И.Косицына, Е.П.Вялих, С.В.Аносова, Н.К.Гусарова, М.Г.Воронков, Реакц. способн. орган. соедин. 10, вып. 3(37), 757(1973).
19. A.Veiseberger, E.S. Proskauer, J.A.Riddick, E.E.Toops, Jr., Organic Solvents, Interscience, New York, 1955.
20. Ю.Д.Халдина, И.А.Коппель, П.Я.Тальтс, Реакц. способн. орган. соедин., 9, вып.2(32), 383(1972).
21. L.J.Bellamy, G.Eglinton, J.F.Morman, J. Chem. Soc., 1961, 4762.
22. D.L.Powell, R.West, Spectrochim. Acta, 20, 983(1964).
23. M.D.Joesten, R.S.Drago, J. Am. Chem. Soc., 84, 3817(1962).
24. E.M.Arnett, L.Joris, E.Mitchell, T.S.S.R. Murty, T.M.Gorrie, P.v.R.Schleyer, J.Am.Chem. Soc., 92, 2365 (1970).
25. R.West, L.S.Whatley, K.J.Lake, J. Am. Chem. Soc., 83, 761 (1961).
26. L.J.Bellamy, R.J. Pace, Spectrochim. Acta, 25A, 319 (1969).
27. Б.В.Рассадин, Диссертация, М., 1969.
28. L.J.Bellamy, K.J.Morgan, R.J.Pace, Spectrochim. Acta, 22, 535 (1966).
29. Н.И.Васильев, В.П.Волнов, В.И.Иржак, Г.Ф.Телегин, И.С.Ениколопан, Материалы II конф. по вопросам строения и реакц. способн. ацеталей, Фрунзе, 1970, стр. 19.
30. P.v.R.Schleyer, R.West, J. Am. Chem. Soc., 81, 3163(1959).
31. T.Gramstad, Spectrochim. Acta, 19, 829 (1963).
32. T.Gramstad, Spectrochim. Acta, 16, 807 (1962).
33. J.Braudmüller, K.Seevogel, Spectrochim Acta, 20, 453 (1964).

34. H.Fritzscne, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 68, 459 (1964).
35. S.Singh, C.N.R.Rao, Canad. J. Chem., 44, 2611 (1966).
36. A.M.Diecrckx, P.Huyskene, T.Zeegere-Huyakens, J. Chim. Phys., 62, 336 (1965).
37. L.Henry in Hydrogen Bonding (ed.D.Hadzi) Pergamon, London, 1959, p. 163.
38. K.Szoepaniak, A.Tramer, J. Phys. Chem., 71, 3035(1965).

Correlation Analysis of Basicity Parameters
of Aliphatic Alcohols and Ethers

I.A. Koppel, A.I. Paju, and V.O. Pihl

Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

Received September 15, 1973

S u m m a r y

Several attempts¹⁻⁷ to correlate various basicity parameters of aliphatic alcohols and ethers with their structure have been made. It was found that, as a rule, within both of these classes of oxygen bases the basicity follows the inductive order. Nevertheless, no general relationship between the basicity parameters of the alcohols and ethers from one hand and their structure, from the other, was observed (see e.g. Fig. 1; β is Gerrard's solubility index). Moreover, in some cases contrary to that expected on the bases of the inductive order, alcohols seem to be more basic than the corresponding ethers.

In this communication the structure-basicity parameter analysis of the IR shifts of the phenol OH stretching frequencies $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$ (see footnote on p 922) due to the H-bond formation with ethers R_1OR_2 and monomeric alcohols R_1OH in the CCl_4 solution) was made in terms of Eq.(3) and its special cases. $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$ parameters of the aliphatic alcohols measured in the present work are reported together with the corresponding literature data for the ethers in Table 1. The concentration of the phenol was usually $3 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ M, used concentration ranges of the alcohols are given in footnotes for the Table 1. LiF prism and 1-cm path length cells were used. Sample cell and reference cell contained equal concentrations of the base in the CCl_4 solution. The results of the verification of the experimental technique used are given in Table 3 (1-st column - our data, 2-nd column - various literature values, 3-rd column - literature average).

Correlation statistics of the least-squares regression analysis of the data from Table 1 is given in Table 2. It appears that basicity parameters of ethers as well as alcohols follow the same general relationship. From Table 2 and Fig. 2 it is evident that the inductive effect of the substituents R_1 and R_2 accounts for the structural changes in the $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$ values of alcohols and others. In a good approximation the effect of introducing $\alpha\text{-C-H}$ and $\alpha\text{-C-C}$ bonds, however statistically detectable, is almost by two powers of ten less important. Steric term was found to be statistically negligible.

ПАРАМЕТРЫ ОСНОВНОСТИ
УКСУСНОЙ И ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТ

И.А.Коппель, А.И.Пау

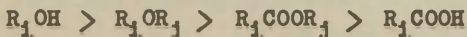
Лаборатория химической кинетики и катализа
Тартуского госуниверситета, г. Тарту, Эст.ССР

Поступило 15 сентября 1973 г.

Определены параметры основности уксусной и пропионовой кислот. Найдено, что указанные параметры близки соответствующим характеристикам для фенола.

Карбоксильные кислоты, в частности уксусная кислота, часто используются в качестве растворителей. Несмотря на низкую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 5 \div 7$) они отличаются относительно высокой электрофильной (кислотной) сольватирующей способностью¹. Однако лишь в немногих работах (для ссылок см^{2,3}) изучается электронодонорная способность этого класса соединений.

Можно, например, констатировать, что судя по величинам pK_a ³ ($pK_a = -6 \div -7$), измеренным в водных растворах сильных минеральных кислот, карбоксильные кислоты сравнимы по их основности с простыми эфирами ($pK_a < -5 \div -6$), уступая соответствующим спиртам. По растворимости HCl ^{2,3}, однако, указанные классы соединений располагаются по их относительной основности в следующий ряд:



Аналогичное сравнение на основе сдвигов ИК-частот OH -группы фенола $\Delta \nu_{PhOH}$ (или $Cl-H$ связи в хлористом водороде) неосуществимо из-за чрезвычайно сильной самоассоциации карбоксильных кислот.

С другой стороны, в работе⁵ показано, что вызванные простыми эфирами и алифатическими спиртами сдвиги частоты ОН-группы фенола $\Delta \nu_{\text{PhOH}}$ при комплексообразовании в CCl_4 приближенно описываются единой линейной корреляцией с индукционными константами заместителей при центре основности.

Практически это означает, что общая основность спиртов можно в хорошем приближении предсказать на основе данных для простых эфиров (или наоборот), используя уравнение Тафта.

Исходя из этого результата, можно по аналогии попытаться оценить величины $\Delta \nu_{\text{PhOH}}$ для карбоксильных кислот, исходя из данных для соответствующих сложных эфиров.

В случае величин $\Delta \nu_{\text{PhOH}}$ для соединений R_1COOR_2 (при $\text{R}_1 = \text{const}$) уравнение Тафта запишется в виде:

$$\Delta \nu_{\text{PhOH}} = \Delta \nu_{\text{PhOH}}^*(\text{R}_1\text{COOMe}) + \rho^* \sigma^*(\text{R}_2) \quad (1)$$

Величина $\Delta \nu_{\text{PhOH}}(\text{R}_1\text{COOH})$ может быть вычислена, зная значения $\Delta \nu_{\text{PhOH}}$ и ρ^* и подставляя в уравнение (1) значение $\sigma^*(\text{H}) = 0,49$.

Имея ввиду сказанное, в настоящей работе в среде CCl_4 определены значения $\Delta \nu_{\text{PhOH}}$ для некоторых сложных эфиров уксусной и пропионовой кислот. Полученные экспериментальные результаты наряду с некоторыми литературными значениями приведены в Табл. I.

Из рис. I видно, что уравнение (1) соблюдается для обеих серий вполне удовлетворительно.

В случае соединений MeCOOR_2 любопытный факт попадания фенольной и винильной групп на общую прямую с соединениями I-3, 5 и 7 связан, видимо, с тем, что центр основности — карбонильная группа — отделен от радикала R_2 кислородным мостиком, способность которого взаимодействовать C=O группой практически не зависит от природы R_2 .

Ради простоты, в дальнейшем, вместо $\Delta \nu_{\text{PhOH}}(\text{R}_1\text{COOMe})$ используется $\Delta \nu_{\text{PhOH}}^$.

Таблица 1

Значения $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$ (см^{-1}) для сложных эфиров уксусной и пропионовой кислот в CSl_4

Сложный эфир	$\Delta\nu_{\text{PhOH}}$	Сложный эфир	$\Delta\nu_{\text{PhOH}}$
MeCOOR_j		EtCOOR_j	
R_j		R_j	
1. Me	170	1. Et	173,5 ^a
2. Et	181 ^a	2. CH_2Cl	104
3. i-Am	194	3. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	146
4. Ph	121		
5. $(\text{CH}_2)_2\text{Ph}$	149		
6. $\text{CH}=\text{CH}_2$	143		
7. $(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	161		

^a Для ссылок см. работу⁷.

Параметры указанных линейных регрессий приведены в Табл. 2.

Таблица 2

Параметры линейных регрессий $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$ для сложных эфиров $R_1\text{COOR}_j$ от $b^*_{(R_1)}$

R_1	$\Delta\nu_{\text{PhOH}}^\circ$	ρ^*	$\nu(\text{см}^{-1})$	r
CH_3	$171,6 \pm 4,1$	$-85,1 \pm 14,3$	9,3	0,936
C_2H_5	$168,1 \pm 1,1$	$-60,6 \pm 1,8$	1,5	0,995

Подставляя эти параметры и значение $b^*_{(\text{H})} = 0,49$ в уравнение (I), для CH_3COOH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ получаются значения $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$ равные 131 и 139 см^{-1} , соответственно.

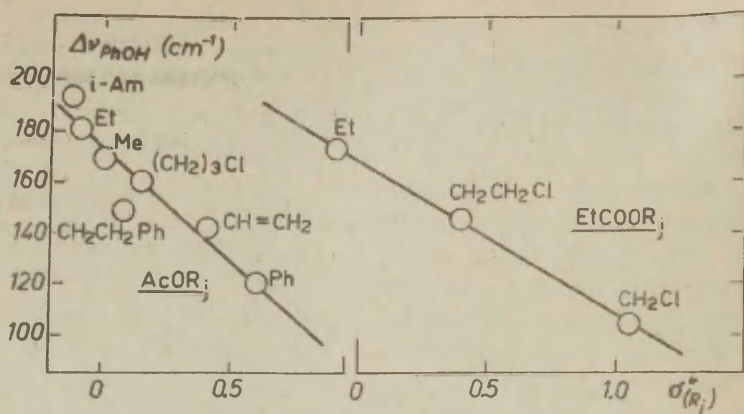


Рис. I.

Корреляции величин $\Delta\nu_{\text{рнон}}$ для соединений AcOR и EtCOOR_j с $\sigma^*(R_j)$ - константами

Следовательно, первые представители ряда карбоксильных кислот сравнимы по своей Льюисовской основности с фенолом ($\Delta\nu_{\text{рнон}}$ самоассоциации в среде CCl_4 равна⁷ 130 cm^{-1}), будучи более слабыми основаниями чем, например, вода⁶ ($\Delta\nu_{\text{рнон}} = 156 \text{ cm}^{-1}$).

Можно думать, что на основе зависимости величин

$\Delta\nu_{\text{рнон}}$ для сложных эфиров $R_1\text{COOR}_j$ (при $R_j = \text{const}$) от строения R_1 также возможна и оценка зависимости общей основности карбоксильных кислот $R_1\text{COOH}$ ($R_j = \text{H}$) от их строения.

Таблица 3

Сдвиги ИК-частот валентных колебаний ОН-группы фенола $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$ при взаимодействии с замещенными этилацетатами $R_1\text{COOEt}$ в CSCl_4

R_1	$\Delta\nu_{\text{PhOH}}$	
Me	181 ^a	^a Для ссылок см. работу ⁷
Et	173,5 ^a	
CH_2Ph	146 ^b	^b Измерено в этой работе
t-Bu	178 ^b	
CH_2Cl	114 ^b	
CH_2NO_2	94 ^b	
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$	131 ^b	

Обработка данных Табл. 3 для замещенных этилацетатов $R_1\text{COOEt}$ в рамках уравнения ($\Delta n = n_H - 3$; n_H - число α -водородных атомов, $n_H = 3$ для CH_3 -группы)

$$\Delta\nu_{\text{PhOH}} = \Delta\nu_{\text{PhOH}}^0 + \rho^* \sigma^*(R_1) + h \Delta n \quad (3)$$

показывает хорошее соблюдение однопараметрового уравнения Тафта* (см. также рис. 2):

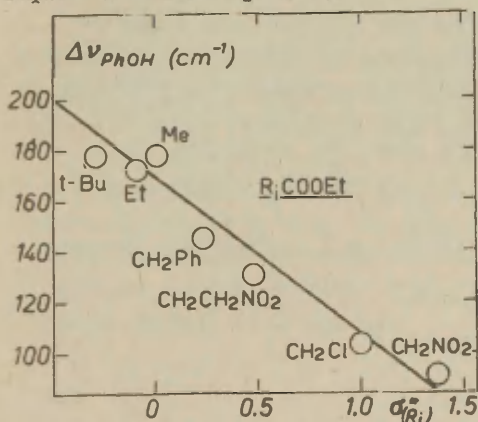


Рис. 2. Корреляция величин $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$ для соединений $R_1\text{COOEt}$ с $\sigma^*(R_1)$ -константами.

*Член $h \Delta n$ статистически незначим.

$$\Delta \nu_{\text{PhOH}} = (165,5 \pm 3,8) - (51,4 \pm 5,3) \sigma^*_{(\text{R}_1)} \quad (4)$$

$$r=0,974; s=8,3$$

Пользуясь найденным выше значением $\Delta \nu_{\text{PhOH}}$ для AcOH и величиной σ^* из уравнения (4) можно записать соотношение для характеристики зависимости $\Delta \nu_{\text{PhOH}}$ для кислот R_1COOH от строения:

$$\Delta \nu_{\text{PhOH}} = 131 - 51,4 \sigma^*_{(\text{R}_1)} \quad (5)$$

Экспериментальная методика

описана в работе⁵. Приведенные в Табл. I и 2 значения $\Delta \nu_{\text{PhOH}}$ относятся к более длинноволновому максимуму, относящемуся, по-видимому, к комплексам фенола с C=O группой сложного эфира.

Л и т е р а т у р а

1. I.A.Koppel, V.A.Palm, "Advances in Linear Free Energy Relationships", H.B.Chapman, J.Shorter (eds.), Plenum, London, 1972, Chapt. V.
2. W.Gerrard, E.D.Macklen, Chem. Revs., 59, 1105 (1959)
3. E.M.Arnett, Prog. Phys. Org. Chem., 1, 223(1963)
4. A.S.N.Murthy, C.N.R.Rao, Appl. Spectr. Rev., 2, 69(1968)
5. И.А.Коппель, А.И.Пау, В.О.Пнхл, Реакц. способн. орган. соед., 10, вып.4(38) 92I (1973).
6. T.Gramstad, Spectrochim Acta, 19, 497(1963)
7. И.А.Коппель, А.И.Пау, Реакц. способн. орган. соед., в печати.
8. Z.Yoshibe, M.Ishibe, Spectrochim. Acta, 24A, 893(1968)

Basicity Parameters of Acetic and Propionic Acids

I.A. Koppel, and A.I. Paju

Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

Received September 15, 1973

S u m m a r y

Phenol O-H group stretching frequency shifts $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$ (basicity parameters) by esters AcOR_j and EtCOOR_j (Table 1) and R_jCOOEt (Table 2) were measured in CCl_4 solution as described elsewhere.⁵ Results of the least-squares analysis of the data from Table 1 according to Eq.(1) are presented in Table 3. Using the ρ and $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$ values given therein and $\sigma_{\text{(H)}}^* = 0.49$ the basicity parameters $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$ of AcOH and EtCOOH were calculated as 131 and 139 (cm^{-1}), respectively.

Using data from Table 2 the correlation analysis of the structure dependence of $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$ values for R_jCOOEt was performed according to Eq.(2). Eq.(3) reflects the correlation statistics and regression coefficient values. The last term in Eq.(2) was found to be of negligible importance. Assuming the equality of inductive susceptibility parameters for ethyl esters R_jCOOEt (Eq.(2)) and carboxylic acids R_jCOOH , Eq.(4) follows which can be used for the predicting of structure dependence of $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$ parameters for the latter class of oxygen (C=O) bases.

КОНСТАНТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В РЯДУ АНТРАХИНОНА

В.Я.Файн

Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей (НИОПик), г.Москва, К-1, Б.Садовая, 1, корп. 4.

Поступило 20 сентября 1973 г.

Исходя из значений $\nu_{\text{макс}}$ монозамещенных в спиртовых растворителях, выведены два ряда констант заместителей - σ^A для α -замещенных и σ^A_β - для β -замещенных антрахинона. Эти константы коррелируются друг с другом отдельно для заместителей, образующих и не образующих внутримолекулярные водородные связи с карбониллом антрахинонового ядра.

Найдены два типа закономерностей, связывающих сдвиги длинноволновых полос поглощения дизамещенных антрахинона с σ^A -константами. Один из них применим к производным с изолированными и слабо взаимодействующими группировками, другой - к соединениям с сопряженными заместителями. Предложены эмпирические уравнения, позволяющие с высокой точностью рассчитывать $\Delta\nu_{\text{макс}}$ 1,2- ; 1,3-; 1,4-; 1,5-; 1,8- и 2,6-дизамещенных антрахинона.

Влияние заместителей, непосредственно связанных с ядром антрахинона, на положение максимумов поглощения обычно не удается достаточно точно охарактеризовать с помощью известных σ -констант [1]. По-видимому, это является следствием того, что σ -константы, выведенные для бензольного ряда, не отражают особенностей структуры антрахинона. Поэтому закономерности, характеризующие влияние заместителей

на электронные спектры поглощения производных антрахинона, мы выводили с помощью метода "пропорционального отклика", сопоставляя $\lambda_{\text{макс}}$ различных пар замещенных [1,2]. Однако, учитывая большое практическое значение антрахинонов как красителей и промежуточных предуктов, мы считаем оправданным введение особых σ -констант для антрахинонового ряда, подобно тому, как это было сделано, например, для нафталина или фосфорорганических соединений [3].

В большом количестве работ показана корреляционная связь различных физических параметров, зависящих от распределения электронной плотности в молекуле, с σ -константами [3]. Такая связь многократно использовалась для расчета новых σ -констант. В частности, исходя из сдвигов максимумов поглощения, были выведены "спектрескопические" константы [4], которые коррелируются с обычными σ -константами [5]. Значения $\Delta\nu_{\text{макс}}$ были использованы для вычисления σ -констант непосредственно [6]. Это хорошо согласуется с представлениями Б.И.Степанова о том, что чисто оптический переход во многих случаях эквивалентен химическому преобразованию системы [7].

Таким образом, мы не видим принципиальных возражений против того, чтобы использовать сдвиги максимумов поглощения для вычисления σ -констант заместителей в антрахиноновом ряду. Однако при этом надо иметь в виду, что к одной серии могут принадлежать только соединения, длинноволновый максимум поглощения которых относится к одному и тому же электронному переходу. Не следует ожидать и универсальности таких "спектрескопических" констант. С другой стороны, вслед за А.Б.Томчиным и Л.С.Эфросом [5] мы считаем, что нет необходимости в специальной системе "только спектроскопических" констант, поскольку они коррелируются с обычными σ -константами. Даже для бензольного ряда характерна множественность значений σ -констант, выведенных из разных реакционных серий. Нет оснований ожидать для антрахинонового ряда менее сложной картины. Сдвиги максимумов погло-

щения, по нашему мнению, нужно рассматривать как одну из возможных реакционных серий. Дальнейшие исследования установят границы применения этих констант.

Константы заместителей для антрахинонового ряда (σ^A) выведены нами из уравнения:

$$\Delta \nu_{\text{макс}} = \nu_{\text{манс(Н)}} - \nu_{\text{манс(Р)}} - \rho \cdot \sigma^A$$

Постулировав, что для менозамещенных $\rho = -10^4$ (для того, чтобы по знаку и абсолютной величине σ^A -константы были сходны с гамметовскими), получаем:

$$\sigma^A = -10^{-4} \cdot \Delta \nu_{\text{макс}}$$

Поскольку в ядре антрахинона имеется два неравнценных положения (α и β), появляется необходимость в двух рядах констант — σ_{α}^A и σ_{β}^A .

Для вывода σ^A -констант, представленных в табл. I, нами использованы величины $\Delta \nu_{\text{макс}}$, измеренные в метаноле и этаноле и усредненные для спиртовых растворителей. В спиртах у производных антрахинона малеинтенсивные π, π^* -полосы или полностью перекрыты π, π^* -полосами, или проявляются в виде перегибов, точное определение положения которых затруднительно; поэтому мы их во внимание не принимали.

Константы σ_{α}^A и σ_{β}^A коррелируются друг с другом в виде двух прямых: 1) для заместителей, образующих внутримолекулярные водородные связи с атомом кислорода карбонильной группы $\sigma_{\beta}^A = I_1 I_2 \cdot \sigma_{\alpha}^A + 0,29$; $r = 0,998$; 2) для $2p_2, \pi^*$ -заместителей, не образующих таких связей:

$\sigma_{\beta}^A = 0,949 \cdot \sigma_{\alpha}^A + 0,08$; $r = 0,9990$. σ^A -Константы для π, π^* -заместителей незначительно отличаются друг от друга, а соответствующие им точки несколько отклоняются от 2-й прямой.

Воспользовавшись приведенными уравнениями, мы рассчитали "вторичные" σ^A -константы для тех заместителей, для которых из-за отсутствия данных это не удалось сделать непосредственно; в табл. I они помечены звездочкой.

Система σ^A -констант позволяет с высокой точностью охарактеризовать влияние заместителей на положение длинно-

6^A - Константы

Табл. I.

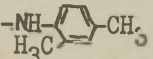


№ п/п	Заместитель	σ _A	σ _B	№ п/п	Заместитель	σ _A	σ _B
I	2	3	4	I	2	3	4
1.	-OH	-0,62	-0,41	18.		-1,07 ^ж	-0,91 ^ж
2.	-OCH ₃	-0,45	-0,34	19.	-NHC ₆ H ₄ -п-N(CH ₃) ₂	-1,08	-0,92 ^ж
3.	-OC ₂ H ₅	-0,44 ^ж	-0,34 ^ж	20.	-N(CH ₃) ₂	-1,11	-0,96
4.	-OC ₆ H ₅	-0,36	-0,30	21.	-N(C ₂ H ₅) ₂	-1,16	-1,02 ^ж
5.	-OC ₆ H ₄ -o-NH ₂	-0,38	-0,28 ^ж	22.	-N(CH ₂ CH(OH)CH ₂ Cl) ₂	-1,08 ^ж	-0,95
6.	-O ⁻	-1,07	-0,94	23.	-NCH ₃ (C ₆ H ₅)	-1,18	-1,03 ^ж
7.	-NH ₂	-0,99	-0,84	24.		-0,55	-0,46.
8.	-NHCH ₃	-1,10	-0,93	25.	-NC ₅ H ₁₀	-1,15	-1,00 ^ж
9.	-NH(CH ₂) ₃ OCH ₃	-1,11	-0,95 ^ж	26.	-NC ₆ H ₁₂	-1,13	-0,97 ^ж
10.	-NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ Cl	-1,10	-0,91	27.	-NHCOCH ₃	-0,60	-0,37
11.	-NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ OCOCH ₃	-1,10	-0,94 ^ж	28.	-NHCOC ₆ H ₅	-0,62	-0,39
12.	-NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₃ H ₇	-1,15	-1,00 ^ж	29.	-N(CH ₃)COC ₆ H ₅	-0,71	-0,59 ^ж
13.	-NHCH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	-1,09	-0,93 ^ж	30.	-NHCOC ₆ H ₄ C ₆ H ₅	-0,62	-0,40 ^ж
14.	-NH- 	-1,13	-0,97 ^ж	31.	-SOCH ₃	-0,87	-0,75 ^ж
15.	-NHC ₆ H ₅	-1,10	-0,95	32.	H	0,00	0,00
16.	-NHC ₆ H ₄ -o-CH ₃	-1,09	-0,93 ^ж				
17.	-NHC ₆ H ₄ -п-CH ₃	-1,12	-0,96 ^ж				

Табл. I (окончание).

I	2	3	4	I	2	3	4
33.	$-\text{CH}_3$	-0,07	-0,06	43.	$-\text{COOH}$	-0,06	-0,01
34.	$-\text{C}_2\text{H}_5$	-0,03*	-0,03	44.	$-\text{COOCH}_3$	-0,01	-0,02
35.	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-0,03*	-0,03	45.	$-\text{COO}^-$	-0,11	-
36.	$-\text{C}_6\text{H}_5$	-0,06	-0,10	46.	$-\text{CONH}_2$	-0,03	-0,02
37.	$-\text{F}$	-0,07	+0,02	47.	$-\text{CN}$	-0,02	-0,02
38.	$-\text{Cl}$	-0,08	-0,01	48.	$-\text{NO}_2$	-0,02	0,00
39.	$-\text{Br}$	-0,12	-0,04	49.	$-\text{SO}_2\text{H}$	-0,05	-
40.	$-\text{I}$	-0,15	-0,05	50.	$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	+0,03	-
41.	$-\text{OC}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{NO}_2$	-0,04	-	51.	$-\text{SO}_2\text{OCH}_3$	-0,02	-
42.	$-\text{OCOCH}_3$	-0,13	-0,02	52.	$-\text{O}_3\text{H}$	+0,09	-
				53.	$-\text{O}_3^-$	-0,01	0,00

Примечание: № I - 31 - заместители, введение которых в ядро антрахинона приводит к длинноволновой $2p_z, \pi^*$ -полосе, № 32-53 - к длинноволновой π, π^* -полосе (в тексте: $2p_z, \pi^*$ - и π, π^* -заместители).

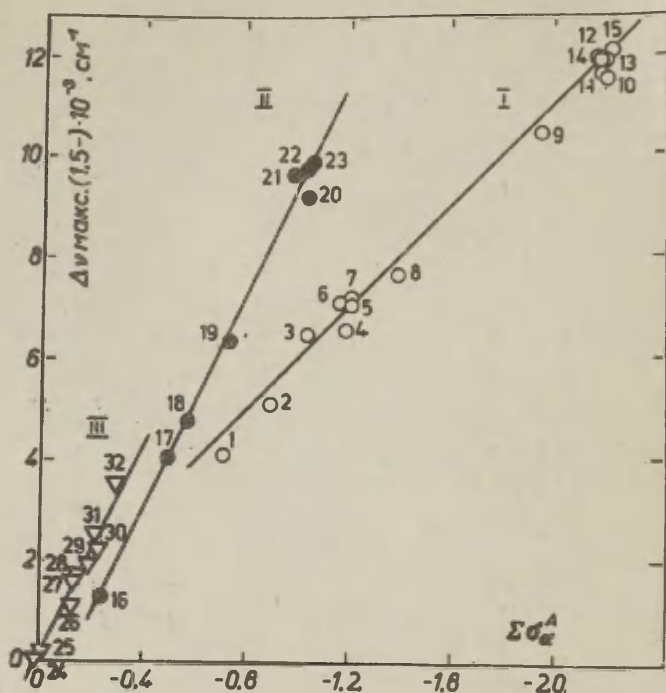


Рис.1. Зависимость $\Delta\nu_{\text{макс}}$ 1,5-дизамещенных антрахи-
нена от суммы σ_A^A -констант.

I- 1,5-дифенокси-, 2- 1,5-диметокси-, 3- 1-метокси-
5-окси-, 4- 1-ацетиламино-5-метокси-, 5- 1,5-диокси-,
6- 1,5-бис(ацетиламино)-, 7- 1,5-бис(бензоиламино)-,
8- 1,5-бис/бензоил(метил)амино/-, 9- 1,5-диамино-,
10- 1,5-бис(диметкламино)-, II- 1,5-бис(метиламино)-,
12- 1,5-ди-*о*-толуидино-, 13- 1,5-дианилино-, 14- 1,5-бис-
(*п*-диметиламиноанилино)-, 15- 1,5-ди-*п*-толуидино-, 16-
1,5-диацетокси-, 17- 1-метокси-5-фенил-, 18- 1-ацетокси-
5-метокси-, 19- 1-ацетокси-5-окси-, 20- 1-амино-5-метил-,
21- 1-амино-5-сульфо-, 22- 1-амино-5-карбокси-, 23-
1-амино-5-хлор-, 24- антрахинон, 25- 1,5-дисульфо-, 26-
1,5-дифтор-, 27- 1-фтор-5-хлор-, 28- 1,5-дихлор-, 29-
1-бром-5-хлор-, 30- 1,5-дибром-, 31- 1-иод-5-хлор-, 32-
1,5-динодаантрахиноны.

волновых максимумов поглощения производных антрахинона.

Все дизамещенные антрахинона можно отнести к трем типам: 1) соединения с двумя $2p_{\pi}^*$ -заместителями, 2) соединения с одним $2p_{\pi}^*$ - и другим - π, π^* -заместителями, 3) соединения с двумя π, π^* -заместителями.

На рис. I показана зависимость $\Delta \nu_{\max}$ 1,5-дизамещенных от суммы соответствующих σ_A^A -констант. Точки расположились на трех прямых в соответствии с тремя типами дизамещенных. Аналогичные зависимости получены (см. табл. 2) для 1,3- и 2,6-дизамещенных, у которых взаимодействие заместителей настолько мало, что им можно пренебречь. Здесь прямые для соединений 2-го и 3-го типов совпали.

Табл. 2.

Параметры, характеризующие корреляции сдвигов максимумов поглощения дизамещенных антрахинона с σ^A -константами: $\Delta \nu_{\max} = p \cdot \sum \sigma^A + b$

Дизамещенные	Тип замещения	Количество точек	ρ	$b, \text{ см}^{-1}$	p
1,5-	I	14	0,995	800 ± 150	-5060 ± 270
	II	8	0,996	-1300 ± 200	-10500 ± 750
	III	10	0,97	-100 ± 150	-10850 ± 1700
1,8-	Ia	6	0,996	-1400 ± 150	-7440 ± 720
	Iб	5	0,98	-1300 ± 160	-6350 ± 1750
	II	10	0,992	-470 ± 320	-9900 ± 820
1,3-	I	3	0,990	-880 ± 110	-7900 ± 1120
	II	10	0,9991	-160 ± 100	-9600 ± 260
2,6-	I	4	0,992	-2280 ± 600	-5780 ± 1480
	II	6	0,9990	130 ± 130	-8680 ± 410

У 1,8-дизамещенных имеет место перекрестное сопряжение каждого заместителя с одной и той же карбонильной группой и, следовательно, друг с другом. Это приводит к услож-

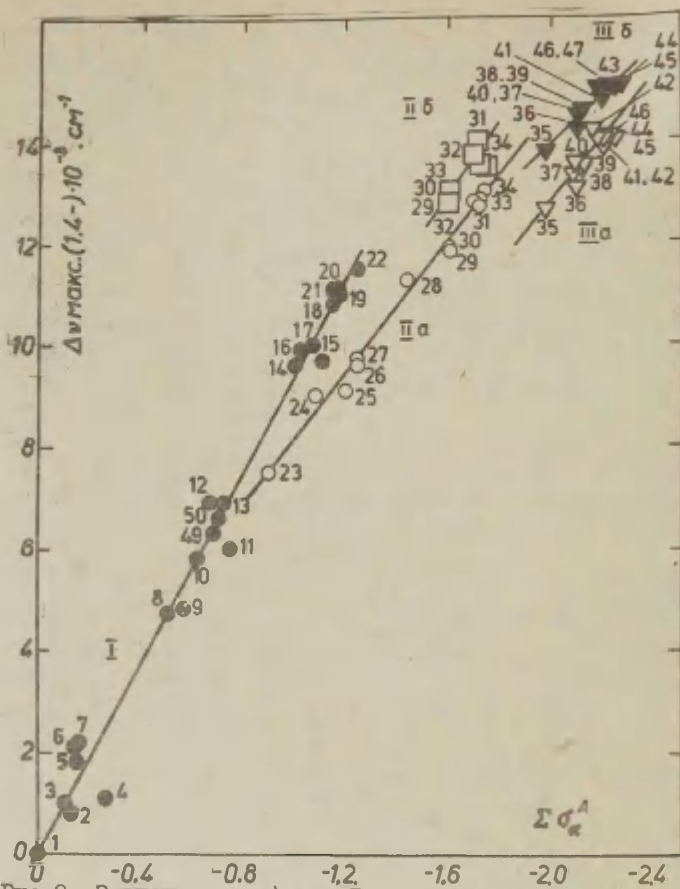


Рис. 2. Зависимость $\Delta\nu_{\text{макс}}$ 1,4-дизамещенных антрахинона от суммы σ_A -констант.

I- Антрахинон, 2- I-метил-4-фенил-, 3- I-нитро-4-хлор-, 4- I,4-диацетокси-, 5- I-метил-4-хлор-, 6- I,4-диметил-, 7- I,4-дихлор-, 8- I-метокси-4-фенил-, 9- I-ацетокси-4-метокси-, 10- 4-метил-I-этиленимино-, II- I-ацетокси-4-окси-, 12- I-ацетиламино-4-метил-, 13- I-бензоиламино-4-метил-, 14- I-амино-4-нитро-, 15- I-амино-4-бром-, 16- I-амино-4-карбамоил-, 17- I-амино-4-хлор-, 18- 4-метил-I-о-толуидино-, 19- I-анилино-4-хлор-, 20- 4-метил-I-метиламино-, 21- 4-метил-I-(3-метоксипропиламино)-, 22- 4-бром-I-циклогексил-

амино-, 23- I,4-диметокси-, 24- 4-метокси-I-окси-, 25- I,4-бис(ацетиламино)-, 26- I,4-бис(бензоиламино)-, 27- I,4-диокси-, 28- I-амино-4-метокси-, 29- I-амино-4-окси-, 30- I-амино-4-бензоиламино-, 31- I-метиламино-4-окси-, 32- I-(п-диметиламиноанилино)-4-окси-, 33- I-анилино-4-окси-, 34- 4-окси-I-п-толуидино-, 35- I,4-диамино-, 36- I-амино-4-диметиламино-, 37- I-амино-4-метиламино-, 38- I,4-бис-(3-диметиламинопропиламино)-, 39- I-амино-4-п-толуидино-, 40- I-амино-4-анилино-, 41- I,4-дианилино-, 42- I,4-бис-(2-окси-3-хлорпропиламино)-, 43- I,4-бис(метиламино)-, 44- I,4-бис(циклогексиламино)-, 45- I,4-ди-п-толуидино-, 46- I,4-ди-о-толуидино-, 47- I,4-бис(п-диметиламиноанилино)-, 48- I-амино-, 49- I-ацетиламино-4-хлор-, 50- I-бензоиламино-4-хлорантрахиноны.

нению картины: бис(алкил,арил)аминопроизводные образуют отдельную прямую Iб. Подобное усложнение имеет место в случае дизамещенных антрахинона с сопряженными заместителями, например, для I,4-дизамещенных (рис.2). Для соединений с расщепленными длинноволновыми полосами поглощения закономерность соблюдается для обоих максимумов этой полосы (прямые Па,б и Ша,б). Параметры, характеризующие эти корреляции, приведены в табл.3. Высокие коэффициенты корреляции получаются лишь в случае относительно слабо взаимодействующих заместителей (прямая I), а также для основных максимумов дизамещенных I типа, кроме (алкил,арил)-аминоантрахинонов (прямая Па).

У I,2-дизамещенных такая зависимость хорошо соблюдается только для соединений с хотя бы одним п,п*-заместителем (табл.3).

Таким образом, рассмотренные нами закономерности превосходно описывают дизамещенные с изолированными или слабо взаимодействующими заместителями и оказываются недостаточными в случае сильно взаимодействующих сопряженных заместителей.

Табл.3.

Параметры, характеризующие корреляцию $\Delta\nu_{\text{макс}}$ дизамещенных антрахинона с суммой σ^A -констант:

$$\Delta\nu_{\text{макс}} = p \cdot \sum \sigma^A + b$$

Дизаме- щение	Пря- мая	Колоче- ство точек	r	$b, \text{см}^{-1}$	p
I,4-	I	18	0,991	20 ± 180	-9310 ± 560
	Па	12	0,993	1760 ± 120	-6400 ± 420
	Пб	6	0,83	-	-
	На	13	0,93	-	-
	Нб	12	0,93	-	-
I,2-	I	7	0,995	-360 ± 200	-9560 ± 870
	Па	6	0,88	-	-

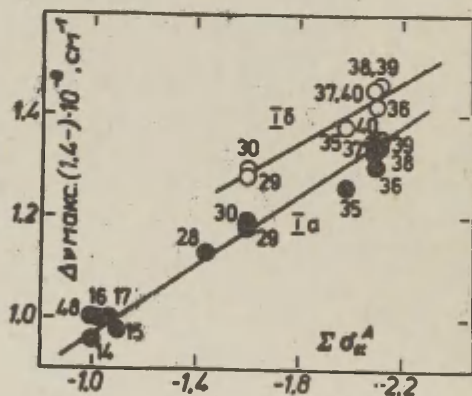


Рис.3. Зависимость $\Delta\nu_{\text{макс}}$ I-амино-4-R-антрахинонов от суммы σ^A -констант. Номера соединений соответствуют рис.2.

Табл.4.

Параметры, характеризующие корреляцию $\Delta v_{\text{макс}}$ дисмещенных антрахинона с суммой $\cdot \sigma^A$ -констант:

$$\Delta v_{\text{макс}} = p \cdot \sum \sigma^A + v$$

Серия	Кол-ч точек	τ	p	$v, \text{см}^{-1}$
I-Амино-4-R-	14	0,993	-3260 ± 190	6470 ± 90
I-Алкиламино-4-R-	11	0,994	-2550 ± 170	8180 ± 80
I-Ариламино-4-R-	13	0,990	-2830 ± 100	7750 ± 100
I-Ациламино-4-R-	7	0,998	-5840 ± 360	2370 ± 130
I-Метил-4-R-	8	0,996	-9370 ± 680	200 ± 270
I-Метоксн-4-R-	6	0,997	-7290 ± 640	910 ± 220
I-Оксн-4-R-	9	0,996	-6450 ± 400	1700 ± 170
I-Хлор-4-R-	8	0,998	-9080 ± 450	290 ± 190
I-Амино-2-R-	5	0,994	-1950 ± 280	7510 ± 90
I-Оксн-2-R-	5	0,9991	-4310 ± 250	3150 ± 80
I-Хлор-2-R-	8	0,994	-8480 ± 730	230 ± 200
2-Амино-I-R-	4	0,988	-8100 ± 1010	5260 ± 400
2-Оксн-I-R-	4	0,998	-6400 ± 820	1100 ± 330
2-Хлор-I-R-	5	0,997	-9220 ± 1030	390 ± 430

Табл.5.

Параметры, характеризующие корреляцию " $\epsilon_{\text{дв}}$ " и " p " с σ^A -константами заместителей, постоянных в сериях.

$$v = k \cdot \sigma^A + C$$

$$p = k \cdot \sigma^A + C$$

Дизамещенные	Параметр	τ	k	C
I,4-	$\epsilon_{\text{дв}}$	0,985	$-1,41 \pm 0,19$	$2,371 \pm 0,077$
	p	0,995	-6450 ± 460	-9900 ± 190
I,2-	$\epsilon_{\text{дв}}$	0,994	$-1,43 \pm 0,16$	$2,51 \pm 0,06$
	p	0,992	-7700 ± 1000	-9460 ± 370

На рис.3 показано, что положение обоих максимумов длинноволновой $2p, \pi^*$ -полосы I-амино-4-R-антрахинонов хорошо коррелируется с суммой σ_A -констант. Аналогичная зависимость соблюдается для I-окси-4-R-, I-метокси-4-R-, I-амино-2-R-, I-окси-2-R- и других подобных серий (табл. 4). В случае изолированных электродонорных заместителей такая зависимость проявляется значительно хуже. Следовательно, первая закономерность хорошо описывает $\Delta\nu_{\text{макс}}$ дизамещенных с изолированными заместителями, вторая - производных с сопряженными группировками.

Величины " ϵ в" и "р" (табл.4) хорошо коррелируются с σ_A -константами заместителей, постоянных в сериях (см. табл.5). Таким образом, создается стройная система закономерностей, позволяющая рассчитать положение длинноволнового максимума поглощения любого I,4- или I,2-дизамещенного антрахинона с заместителями, для которых известны σ_A -константы.

С помощью σ_A -констант можно рассчитывать величины длинноволновых $\Delta\nu_{\text{макс}}$ и в неспиртовых растворителях, а также для соединений с тремя и большим количеством заместителей. По нашему мнению, все это оправдывает введение σ_A -констант.

Данные о положении максимумов поглощения производных антрахинона взяты из книги [8]. Расчеты выполнены на ЭВМ "Hewlett - Packard 9100 B" при участии Ю.В.Иванова, А.Н.Новикова и Т.П.Косачевой. Автор благодарит проф. В.И.Минкина за полезное обсуждение основных положений статьи.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В.Я.Файн, Реакц. способность орган.соед., Тарту, 5, вып.3(17), 735 (1968).
2. В.Я.Файн, ЖПС, 16, 553, 742 (1972); Анилино-красочн. промышл., № 4, 24, 37 (1972).
3. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин. Корреляционный анализ в органической химии, изд. Ростовск. ун-та, 1966 г.

4. L. Deub, J.M. Vandenberg, J. Am. Chem. Soc., 69, 2714 (1947); H. Kämmerer, W. Lenz, Spectrochim. acta, A, 24, 2059 (1968); G.P. Schienans, Spectrochim. acta, A, 24, 465, 1735 (1968); W.A. Seth-Paul, J. Westmeyer-de Winter, J. Meleis. struct., 4, 303 (1969) и др.
5. А.Б.Томчян, Л.С.Эфрею, Реакц. способность орган. соедин., Тарту, I, вып.2, 59 (1964).
6. А.Я.Каминский, С.С.Гитис, Корреляционные уравнения в органической химии, Тарту, I, 206 (1963); И.Н.Кумрова, Р.И.Ерченко, В.Г.Ерченко, А.А.Глухарь, А.В.Кирсанов, ЖОХ, 42, 779 (1973) и др.
7. Б.И.Степанов, Изв. АН БССР, сер. физ.-мат.н., № 3, 63 (1972).
8. В.Я.Файн. Таблицы электронных спектров антрахинона и его производных, "Химия", Л., 1970 г.

Substituent Constants for the
Anthraquinone Series

V.Ya. Fain

Investigation - Research Institute of
Organic Semi-products and Dyestuffs,
Moscow

Received September 20, 1973

S u m m a r y

Proceeding from the $\Delta\nu_{\text{max}}$ values for monoderivatives in alcoholic solvents two series of substituent constants, G_{α}^A for α -substituted and G_{β}^A for β -substituted anthraquinones, are proposed (Table I). These constants correlate with each other separately for substituents which do or do not form intramolecular hydrogen bonds with the carbonyl group of the anthraquinone nucleus.

Two types of regularities relating changes of longwave absorption maxima of disubstituted anthraquinones with σ^A -constants are found. One of them is used to derivatives with isolated and weakly interacting groups (Fig.1, Table 2); other to compounds with conjugated substituents (Fig.3, Tables 4,5). With the help of σ^A -constants the influence of substituents on the position of longwave absorption maximum for 1,2-; 1,3-; 1,4-; 1,5-; 1,8-; and 2,6-disubstituted anthraquinones is described.

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА МЕЖДУ СПИРТАМИ И АМИНАМИ В РАСТВОРЕ В CCl_4 .

С.Ф.Буреико, Г.С.Денисов.

Физический институт, Ленинградский Госуниверситет.

Поступило 3 октября 1973 г.

Изучены быстрые реакции изотопного обмена водорода между группами OD спиртов и NH вторичных аминов в растворе в CCl_4 . Использована установка, работающая по методу остановленной струи с временной разрешающей способностью 3 мсек. Кинетика процесса подчиняется бимолекулярному закону; определены величины констант скорости реакций при температурах 6–50°C и значения энергий активации. Кинетические характеристики сопоставлены с протонодонорной и протоноакцепторной способностью функциональных групп в образовании водородной связи.

Рассмотрение кинетики изотопного обмена водорода является одним из возможных путей изучения процессов перехода протонов в водородных связях и механизма реакций водородного обмена. Использование метода ИК-спектроскопии требует специального подбора молекул-партнеров, обеспечивающего достаточно медленное протекание реакции, что практически реализуется выбором в качестве одной из компонент системы молекул

со слабой способностью к образованию водородной связи (см. например, ¹⁻³). Скорость реакции водородного обмена в растворе для веществ, выбор которых не ограничен вышеуказанным условием, превращает временную разрешающую способность стандартной спектральной регистрации ^{4,5}.

Целью настоящей работы являлось исследование кинетики водородного обмена в системах спирт-вторичный амин в инертном растворителе методом кинетической ИК-спектроскопии. Нами использовано устройство, работающее по принципу остановленной струи и подробно описанное в ⁶. Экспериментальная установка (см. ⁷) состоит из монохроматора ИКС-11, струевого смесительного устройства, обеспечивающего полное смешивание растворов за время порядка 3 мсек, кюветы для наблюдения с длиной оптического пути 2-10 мм и регистрирующей системы с фотоприставкой. Реакции изотопного обмена водорода в системе $R_2O + R'_2NH \rightleftharpoons ROH + R'_2ND$ изучены в растворах в CCl_4 по изменению во времени интенсивности в максимуме полосы поглощения ν_{XH} (ν_{XD}) одной из молекул-партнеров. Кинетика исследовалась при 4-5 температурах в интервале 8-50°C; при каждой температуре проведена серия экспериментов (14-36 опытов) при разных концентрациях реагентов (0,02-0,2 моль/л). Обработка полученных данных показала, что кинетика исследованных реакций подчиняется экспоненциальному закону, о чем свидетельствует линейная зависимость логарифма доли обмена от времени (рис. 1). Значения констант скорости k , порядков реакции по спирту α и амину β и энергии активации ΔE находились по величинам скоростей реакции как и ранее ^{2,3}.

Во всем диапазоне концентрационных и температурных изменений значения R для всех изученных систем линейно зависят от концентрации каждого реагента. Порядки реакции α и β были близки к единице, что позволяет сделать вывод о бимолекулярном механизме обмена в исследованных процессах. В

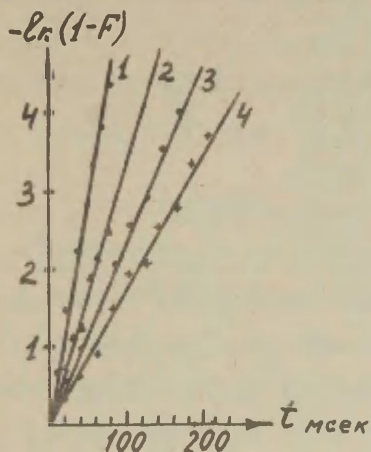


Рис.1. Определение скорости приближения к равновесному распределению r в системах 0,15 моль/л $R.OH + 0,1$ моль/л $R_1 R_2 NH$.

1: $R = C_2H_5, R_1 = C_6H_5, R_2 = CH_3$;

2: $R = C_2H_5, R_1 = R_2 = C_2H_5$;

3: $R = C_4H_9, R_1 = R_2 = C_2H_5$;

4: $R = C_2H_5, R_1 = R_2 = i-C_4H_9$.

табл.1. приведены полученные для исследованных систем результаты; значения k рассчитаны для $\alpha = \beta = 1$. Здесь же даны величины предэкспоненты k_0 в уравнении Аррениуса и среднеквадратичная ошибка определения k .

Таблица 1. Кинетические характеристики водородного обмена

F	Система	t °C	k $\frac{л}{моль \cdot сек}$	ΔE $\frac{Ккал}{моль}$	$lg k_0$
1.	$C_2H_5OH - (C_2H_5)_2NH$	6	142 ± 20	$1,4 \pm 0,2$	3,25
		20	148 ± 10		
		30	157 ± 10		
		40	188 ± 20		
		50	178 ± 10		

2. $C_2H_5OD-(C_3H_7)_2NH$	23	104±10		
3. $C_2H_5OD-(i-C_4H_9)_2NH$	10,5	62±6		
	20	76±9		
	30	96±8	3,1±0,3	4,20
	40	110±9		
	50	128±8		
4. $C_2H_5OD-C_6H_5NHCH_3$	12	213±10		
	23	242±8		
	40	279±10	1,8±0,2	3,72
	50	323±20		
5. $C_4H_9OD-(C_2H_5)_2NH$	11	76±8		
	23	89±10		
	40	121±10	2,9±0,2	4,11
	50	132±8		

В изученных реакциях обмена спирт-амин k на 3-5 порядков выше, а величины ΔE в несколько раз меньше, чем соответствующие значения для других сходных систем с фиксированным партнером-бутилмеркаптаном^{2,3}. Можно констатировать, что замена меркаптана на образующую значительно более прочную водородную связь молекулу-партнера вызывает закономерный рост величины k и ведет к понижению высоты барьера, разделяющего минимум на поверхности потенциальной энергии системы, соответствующие двум эквивалентным состояниям циклического четырехцентрового промежуточного комплекса⁸. Рост скорости реакции по ряду аминов происходит при увеличении протонодонорной и падении протонакцепторной способности группы NH. Сходное явление имеет место и при замене бутанола на этанол, являющийся более сильным донором (и слабым акцептором) протона в водородной связи. Росту скорости обмена при переходе от $(i-C_4H_9)_2NH$ к $(CH_3)_2NH$ и $C_6H_5NHCH_3$, а также от

C_4H_9OD и C_2H_5OD , сопутствует некоторое уменьшение энергии активации. Подобная закономерность обнаружена и для протонного обмена замещенных фенолов с этанолом ⁹.

Таким образом, полученные результаты подтверждают представления о том, что кинетика изотопного обмена в реакциях изученного типа определяется теми же особенностями электронного строения функциональных групп XH , что и способность этих групп к образованию водородной связи.

Литература.

1. Л. П. Белозерская, Г. С. Денисов, И. Ф. Тупицын, ТЭХ, 6, 408, 1970.
2. С. Ф. Бурейко, Г. С. Денисов, К. Г. Тохадае, Кинетика и катализ, 12, 62, 1971.
3. С. Ф. Бурейко, Г. С. Денисов, И. Ф. Тупицын, Реакц. способн. орг. соед., 9, 773, 1972.
4. Г. С. Денисов, А. Е. Семенова, ТЭХ, 8, 822, 1972.
5. J. Hine, C. H. Thomas, J. Amer. Chem. Soc., 76, 612, 1954.
6. А. С. Шаломеев, Т. И. Смольянинова, Э. М. Гонимберг, Е. М. Брашников, Е. К. Руссиян, В. М. Андреев, Изв. АН СССР, сер. химич., 1035, 1970.
7. С. Ф. Бурейко, Г. С. Денисов, Сообщ. по кинетике и катализу, в печати.
8. Г. С. Денисов, К. Г. Тохадае, в сб. "Молекулярная спектроскопия", вып. 2, стр. 65, Л., изд. ЛГУ, 1973.
9. В. С. Куц, В. Д. Походенко, А. И. Бродский, ДАН СССР, 180, 1108, 1968.

Kinetics of Hydrogen Isotopic Exchange between
Alcohols and Amines in CCl_4 Solution

S.F. Nureiko, and G.S. Denissov

Physical Institute, Leningrad State University
Leningrad

Received October 3, 1973

S u m m a r y

The kinetics of the fast hydrogen isotopic exchange reactions between the alcohol OD group and secondary amine NH group have been measured in the CCl_4 solution by infrared absorption. The stopped-flow method with multycapillary type mixer was used; the time resolution ability (the mixing time) was 3 msec. The processes were found to be bimolecular; the rate constants and the activation energies were calculated. The data are interpreted in terms of cooperative proton transfer in cyclic intermediate hydrogen-bonded complex. The kinetic characteristics were compared with the proton-donor and proton-acceptor powers of the functional groups in the hydrogen-bonding formation. A conclusion was drawn that the exchange reaction rate was dependent on the strength of hydrogen bonds in the intermediate complex.

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К ОРГАНОКСИЭТЕНАМ ХП. ОСОБЕННОСТИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ К н.-БУТОКСИЭТЕНУ

Б.А.Трофимов, С.Е.Корогова, Н.А.Недоля,
Т.К.Погодаева, М.Г.Воронцов

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

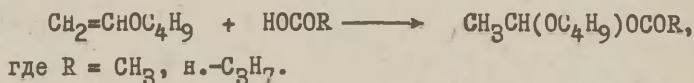
Поступило 3 октября 1973 г.

Изучена кинетика некаталитического присоединения уксусной (УК), О-дейтероуксусной (ДУК) и масляной кислот к н.-бутоксигену (БЭ) в среде последнего при 30–70°. При начальных концентрациях кислоты (C_0) < 0,5 М второй порядок реакции по кислоте нарушается – наблюдается резкое ускорение процесса. ИК-спектры растворов УК в БЭ и других растворителях показывают, что это ускорение обусловлено переходом димерной формы кислот в мономерную. Тормозящее влияние ассоциации доказано проведением реакции в присутствии избытка аддукта (1-буксокс-1-ацетоксигенана). В этом случае бимолекулярная константа скорости (k) постоянна при $C_0 \geq 0,1$ М. Замедление реакции при переходе к ДУК ($k_H/k_D \approx 3,2$) указывает на перенос протона в лимитирующей стадии. Формальная кинетика, величина кинетического изотопного эффекта и параметры активации (ΔH^\ddagger 16,9 ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -25,0$ в.е.) соответствуют согласованному механизму: электрофильная и нуклеофильная атаки проходят одновременно. Впервые отмечена полимеризация алкилвинилового эфира (БЭ) под влиянием карбоновой кислоты, что хорошо согласуется с предложенным механизмом реакции присоединения.

Равновесная ассоциация различной природы является

общим свойством большинства химических соединений. Не вызывает сомнений, что реакционная способность ассоциированной и неассоциированной равновесных форм в принципе должна быть различной. Особенно заметно это должно быть выражено у сильно ассоциированных веществ, таких, как карбоновые кислоты. Тем не менее, о влиянии ассоциации на реакционную способность этого класса соединений до последнего времени было известно совсем мало. Возможно, это обусловлено тем, что кинетические эксперименты с карбоновыми кислотами проводились, как правило, либо в условиях протонного катализа, либо в среде сильно диссоциирующего растворителя, либо при сравнительно высоких концентрациях реагентов, т.е. когда эффекты ассоциации сглаживаются. Между тем, способность к ассоциации является одним из важнейших свойств карбоновых кислот, в частности, в значительной мере определяющих их особую роль в жизнедеятельности живых организмов.

Целью настоящей работы, являющейся продолжением наших систематических исследований электрофильного присоединения к простейшим ненасыщенным гетероатомным системам, было поставлено изучение концентрационной зависимости константы скорости некаталитической реакции карбоновых кислот с н.-буксоксиэтаном (БЭ):



В нашем предварительном сообщении^I впервые были кратко представлены доказательства сильного влияния ассоциации УК на ее электрофильную активность при изучении указанной выше реакции. Здесь эти данные приводятся и рассматриваются более подробно.

Кинетике и механизму электрофильного присоединения карбоновых кислот к кратным связям, непосредственно примыкающим к атому кислорода, до сих пор посвящено, по-видимому, всего три работы²⁻⁴. В них показано, что такое присоединение подчиняется третьему кинетическому порядку (второй порядок по кислоте, первый — по ненасыщенному соединению) и лимити-

руется стадией переноса протона (линейная зависимость логарифма константы скорости от констант Гаммета для замещенных бензойных кислот², замедление реакции в 2,8–3,1 раза при дейтерировании кислотной функции^{3,4}). Однако ни в одной из этих работ не замечено влияние самоассоциации карбоновых кислот на их реакционную способность. Тем не менее, казалось маловероятным, что неассоциированная и различные ассоциированные формы могут обладать близкой реакционной способностью. Уже *a priori* можно было полагать, что неассоциированные молекулы кислоты окажутся более реакционноспособными по сравнению с ассоциатами. В таком случае непременно должно наблюдаться увеличение эффективной константы скорости с понижением концентрации кислоты (или формально нарушение второго порядка реакции по кислоте). Вопреки этим рассуждениям, при изучении кинетики присоединения карбоновых кислот к I-эпоксивинилкарбоксилатам Цваненбург и Дрент³ отметили слабый рост константы скорости третьего порядка с увеличением концентрации кислоты (для реакции в диоксане и сульфолане). Однако это, по-видимому, не связано с ассоциацией, т.к. карбоновые кислоты в диоксане и сульфолане преимущественно мономерны, а эксперименты³ проводились при сравнительно высоких и избыточных (по отношению к субстрату) концентрациях кислоты, т.е. в условиях, когда изменения степени ассоциации ее не должны быть значительными.

Учитывая все эти данные, мы выбрали условия, качественным образом отличающиеся от применявшихся до сих пор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для упрощения формальной кинетики и сведения к минимуму числа факторов, влияющих на константу скорости, эксперименты проводились в отсутствие растворителя в среде субстрата (БЭ). Начальная концентрация УК (C_0) варьировалась в пределах 0,0296–2,907 М. Конверсия кислоты в каждом отдельном опыте составляла 30–80%.

Исходный н.-бутоксиген многократно промывался слабым раствором щелочи, водой, сушился над погашом и перегонялся

над метиллихеем натрием. После такой обработки чистота его была не менее 99,0% (ГХХ), т.кип. $98,5^{\circ}$, n_D^{20} 1,4026, d_4^{20} 0,7792. Уксусная кислота очищалась по методике⁵, т.кип. $117,7^{\circ}$, n_D^{20} 1,3716, d_4^{20} 1,0492. н.-Масляная кислота очищена аналогично⁵, т.кип. $168,2^{\circ}$, n_D^{20} 1,3979, d_4^{20} 0,9587.

Величина кинетического изотопного эффекта дейтерия, необходимая для уточнения стадии, определяющей скорость реакции, получена из опытов с О-дейтероуксусной кислотой, D_2OOCCH_3 . I-Бугоксн-I-ацетококсн синтезирован присоединением УК к БЭ: акцимолярное количество УК прикармливали к БЭ в течение часа, смесь нагревали, перемешивая при 90° 4 часа, промывали подщелоченной водой, сушили над потаком и разгоняли, т.кип. 65° (16 мм), n_D^{20} 1,4040, d_4^{20} 0,911, по данным ГХХ, чистота 98,5%.

Используемые растворители (ацетон, бензол, диоксан) очищены по стандартным методикам⁶.

Методика кинетических измерений. Проба реакционной смеси (8,2 мл) титровалась потенциометрически (использовался лабораторный рН-метр-милливольтметр ЛПМ-60 М) в растворе ацетона (15 мл); титрант - 0,02-1,72 N раствор КОН в метаноле. Предварительное титрование стандартных смесей показало, что алкохолизом продукта присоединения (I-бугокси-I-ацетококсн-этана) в ходе титрования можно пренебречь. Термостагирование осуществлялось с точностью $\pm 0,1^{\circ}$. Константы скорости псевдоторого порядка (k) получены обработкой результатов методом наименьших квадратов по уравнению:

$$C_0 \cdot t \cdot k = \frac{V_0 \cdot V_t}{V_t} \quad (I),$$

где C_0 - начальная концентрация карбоновой кислоты в М; V_0 и V_t - объемы титранта (мл), пошедшие на титрование пробы в начале реакции ($t = 0$) и в момент времени t (сек.). В каждом опыте анализировалось от 4 до 10 проб.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные сведены в таблицы I-4^{*}. Таблицы I-3 и рис. I свидетельствуют, что кинетические закономерности, установленные в работах²⁻⁴, справедливы только при относительно высоких начальных концентрациях (C_0) карбоновых кислот. Когда $C_0 \leq 0,5$ М, второй порядок по адденду нарушается, и при дальнейшем уменьшении C_0 величина k чрезвычайно круто возрастает (рис. I).

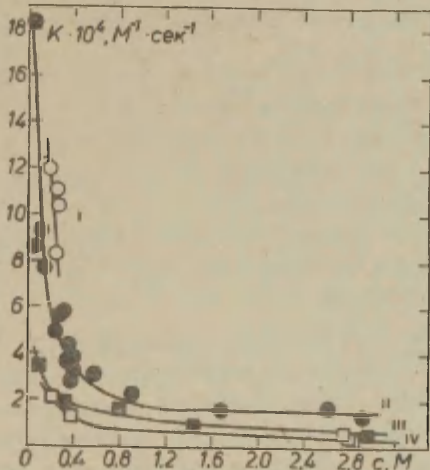
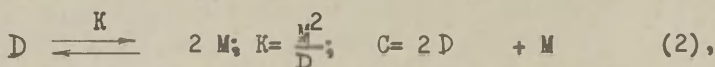


Рис. I. Зависимость константы скорости присоединения CH_3COOH (CH_3COOD) и н.-масляной кислоты к БЭ от их начальной концентрации. Кривые I, II — CH_3COOH при 70 и 60°, соответственно; кривая III — н.-масляная кислота при 60°; кривая IV — CH_3COOD при 60°.

Как известно⁷, в органических средах карбоновые кислоты

* В таблицах γ , S_o^2 , S_t^2 — соответственно, коэффициент корреляции, средневзвешенная дисперсия и дисперсия углового коэффициента, характеризующие корреляцию (I).

находятся в основном в двух равновесных формах - димерной (циклической) и мономерной. Поэтому:



где D и M - равновесные концентрации димера и мономера, C - общая (аналитическая) концентрация кислоты, K - константа равновесия.

Отсюда нетрудно убедиться, что при $K \ll I$ (для УК в различных органических растворителях это именно так⁷), относительная молярная доля мономера в растворе ($\frac{M}{D + M}$) с

уменьшением общей концентрации кислоты (C) будет резко повышаться, асимптотически приближаясь к единице и почти в точности воспроизводя концентрационный ход константы скорости (рис. 1). Есть, следовательно, все основания связать резкое возрастание реакционной способности УК при больших разбавлениях с повышением относительной молярной доли ее неассоциированной (мономерной) формы в растворе, т.е. с углублением диссоциации.

Этот вывод подкрепляется анализом ИК-спектров серии растворов УК в различных растворителях (рис. 2). Известно⁷, что в слабополярных средах с низкой основностью (например, в бензоле) карбоновые кислоты находятся почти полностью в димерной форме, а в таких растворителях, как диоксан и сульфолан^{7,8} - преимущественно в виде мономера. Сравнение ИК-спектров растворов УК в диоксане и в бензоле (рис. 2) с учетом этих фактов позволяет уверенно приписать низкочастотную компоненту дублета в области валентных колебаний $C=O$ ($\sim 1710 \text{ см}^{-1}$) - димерной форме УК, а высокочастотную ($\sim 1750 \text{ см}^{-1}$) - соответственно мономеру. Переходя к спекграм растворов УК в БЭ (рис. 2, кривые 1-3а, 4), ясно видно по перераспределению этих компонент, как круто растет доля мономера с разбавлением. В этом случае необходимо, разумеется, считаться с присутствием аддукта, $CH_3CH(OC_4H_9)OCOSCH_3$, поглощающего при 1734 см^{-1} , однако практически те же контуры (рис. 2) получены для раствора УК в этилбутиловом эфире.

Таблица 2. Константы скорости присоединения CH_3COOD к н.-буксизену

$t, ^\circ\text{C}$	C_0, M	$k \cdot 10^4, \text{M}^{-1}\text{сек}^{-1}$	γ	S_0^2	S_f^2
30	2,55	0,32*	0,997	$1,71 \cdot 10^{-4}$	$2,19 \cdot 10^{-12}$
50	0,228	0,70	0,994	$2,33 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-11}$
60	0,225	2,11	0,999	$8,14 \cdot 10^{-3}$	$4,42 \cdot 10^{-11}$
	0,365	1,44	0,999	$7,96 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-11}$
	2,752	0,696	0,999	$1,35 \cdot 10^{-5}$	$2,97 \cdot 10^{-12}$
	2,799	0,50	0,993	$2,25 \cdot 10^{-3}$	$3,97 \cdot 10^{-11}$
	2,838	0,48	0,996	$3,73 \cdot 10^{-4}$	$9,85 \cdot 10^{-11}$
70	0,243	2,87	0,999	$2,25 \cdot 10^{-3}$	$3,97 \cdot 10^{-11}$

Таблица 3. Константы скорости присоединения масляной кислоты к н.-буксизену при 60°

C_0, M	$k \cdot 10^4, \text{M}^{-1}\text{сек}^{-1}$	γ	S_0^2	S_f^2
0,0985	3,51	0,994	$1,99 \cdot 10^{-4}$	$3,20 \cdot 10^{-11}$
0,316	1,86	0,999	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$2,59 \cdot 10^{-11}$
0,792	1,69	0,996	$5,88 \cdot 10^{-3}$	$5,83 \cdot 10^{-11}$
1,43	0,96	0,998	$6,94 \cdot 10^{-4}$	$1,24 \cdot 10^{-11}$
2,95	0,71	0,999	$8,78 \cdot 10^{-4}$	$7,42 \cdot 10^{-13}$

* Константа скорости присоединения CH_3COOD к эноксизену.

Остается ответить на вопрос, почему константа скорости присоединения УК к БЭ, будучи сильно зависимой от начальной концентрации кислоты, сохраняет относительное постоянство в пределах одного опыта, несмотря на значительные (вплоть до

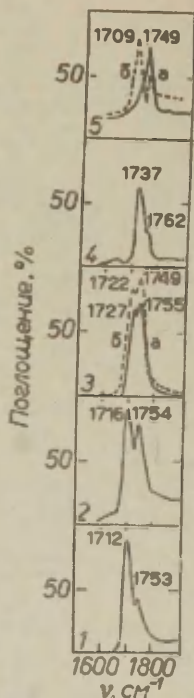
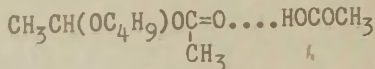
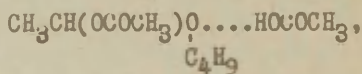


Рис. 2. ИК-спектры растворов УК (приводится растворитель и концентрация в М); 1 - БЭ, 1,0; 2 - БЭ, 0,11; 3_а - БЭ, 0,048; 3_б - этилбутиловый эфир, 0,054; 4 - БЭ, 0,0125; 5_а - диоксан, 0,0116; 5_б - бензол, 0,0125.

дает "буферный" эффект аддукта. При содержании I-бутокси-I-

70-80%) изменения текущей концентрации УК. Можно предположить, что в ходе реакции снижается концентрация только кислотных функций, число же центров основности, в том числе и групп $>C=O$, сохраняется на протяжении всего опыта постоянным. При этом образование новых ассоциатов (взамен самоассоциатов), например, типа



оказывает своего рода "буферное" действие на рост относительной доли неассоциированной формы карбоновой кислоты (ацетали⁹ и сложные эфиры¹⁰ являются более сильными основаниями по отношению к протону, чем БЭ^{II}). Для проверки такого предположения измерена скорость присоединения карбоновой кислоты к БЭ в присутствии соответствующего аддукта, взятого в достаточно большой концентрации (таблица 4).

Рис. 3 наглядно подтверждает

Таблица I. Константы скорости (k) присоединения
уксусной кислоты к α -бутоксигену

$t, ^\circ\text{C}$	C_0, M	$k \cdot 10^4, \text{M}^{-1}\text{сек}^{-1}$	γ	S_0^2	S_t^2
30	0,252	0,35	0,997	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$2,29 \cdot 10^{-12}$
	0,393	0,50	0,999	$2,26 \cdot 10^{-5}$	$4,05 \cdot 10^{-13}$
	0,409	0,23	0,978	$2,61 \cdot 10^{-4}$	$8,06 \cdot 10^{-12}$
40	0,248	1,91	0,999	$1,51 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-11}$
	0,420	0,74	0,997	$6,17 \cdot 10^{-4}$	$8,16 \cdot 10^{-12}$
50	0,232	2,38	0,998	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$8,71 \cdot 10^{-11}$
	0,243	1,78	0,998	$2,19 \cdot 10^{-3}$	$3,87 \cdot 10^{-11}$
	0,342	1,48	0,999	$6,26 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-11}$
60	0,0296	18,30	0,994	$6,56 \cdot 10^{-1}$	$2,06 \cdot 10^{-8}$
	0,0600	8,61	0,999	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$1,72 \cdot 10^{-11}$
	0,109	9,26	0,997	$7,25 \cdot 10^{-2}$	$4,79 \cdot 10^{-9}$
	0,137	7,75	0,998	$1,28 \cdot 10^{-1}$	$6,74 \cdot 10^{-10}$
	0,243	4,86	0,997	$3,47 \cdot 10^{-2}$	$2,46 \cdot 10^{-10}$
	0,275	5,74	0,998	$1,98 \cdot 10^{-2}$	$2,18 \cdot 10^{-10}$
	0,305	5,86	0,999	$4,06 \cdot 10^{-2}$	$2,28 \cdot 10^{-10}$
	0,333	3,72	0,999	$3,27 \cdot 10^{-3}$	$3,61 \cdot 10^{-11}$
	0,349	4,40	0,999	$3,06 \cdot 10^{-3}$	$3,37 \cdot 10^{-11}$
	0,372	2,84	0,998	$3,52 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-10}$
	0,382	3,95	0,999	$7,34 \cdot 10^{-3}$	$8,09 \cdot 10^{-11}$
	0,405	3,33	0,995	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$2,55 \cdot 10^{-10}$
	0,568	3,17	0,999	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$6,45 \cdot 10^{-10}$
	0,905	2,31	0,999	$1,31 \cdot 10^{-3}$	$2,23 \cdot 10^{-11}$
	1,670	1,66	0,999	$6,97 \cdot 10^{-4}$	$3,65 \cdot 10^{-12}$
	2,614	1,80	0,997	$5,73 \cdot 10^{-4}$	$9,85 \cdot 10^{-11}$
	2,907	1,38	0,993	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$9,49 \cdot 10^{-11}$
70	0,139	12,15	0,997	$4,99 \cdot 10^{-2}$	$1,98 \cdot 10^{-9}$
	0,153	12,03	0,999	$2,05 \cdot 10^{-2}$	$5,09 \cdot 10^{-10}$
	0,239	8,27	0,996	$2,60 \cdot 10^{-2}$	$1,81 \cdot 10^{-7}$
	0,445	10,38	0,999	$2,13 \cdot 10^{-2}$	$3,53 \cdot 10^{-10}$

ацетоксигетана в реакционной смеси, равном $\sim 1,1$ М, скорость присоединения УК к БЭ не зависит от концентрации адденда уже вплоть до 0,1 М (в его отсутствие только до 0,5 М), а скорость реакции в области этой концентрации снижается более, чем в 3 раза.

Таким образом, полученные результаты приводят к выводу, что способность карбоновых кислот к передаче прогона сильнейшим образом зависит от степени их самоассоциации, а также от степени и характера их ассоциации с растворителем.

Димерная циклическая форма действительно оказывается инертнее мономерной, даже ассоциированной с растворителем. Хотя, конечно, могут быть случаи, когда водородная связь карбоновой кислоты со средой понижает ее реакционную способность больше, чем самоассоциация. Видимо, как раз это наблюдали японокие исследователи² при изучении присоединения

Таблица 4. Константы скорости присоединения УК к БЭ в присутствии I-бутокси-I-ацетоксигетана (концентрация $\sim 1,1$ М) при 60°

C_0, M	$k \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ сек}^{-1}$	γ	S_o^2	S_t^2
0,0385	5,36	0,993	$6,36 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-6}$
0,0686	3,75	0,992	$3,71 \cdot 10^{-3}$	$1,39 \cdot 10^{-6}$
0,1320	2,11	0,997	$6,50 \cdot 10^{-3}$	$2,51 \cdot 10^{-6}$
0,2113	2,03	0,996	$5,29 \cdot 10^{-3}$	$2,64 \cdot 10^{-6}$
0,3020	2,54	0,994	$9,62 \cdot 10^{-3}$	$2,19 \cdot 10^{-6}$
1,0910	1,82	0,998	$2,32 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$

моноклоруксусной кислоты к алкилвиниловым эфирам. Они отметили замедление реакции в диоксане и анизоле по сравнению с толуолом и объяснили это ассоциацией кислоты с основным растворителем. Возможно, моноклоруксусная кислота, обладая меньшей основностью группы C=O , пониженной способностью к димеризации⁷ и более высокой кислотностью (по отношению к уксусной кислоте), действительно менее склонна к самоассо-

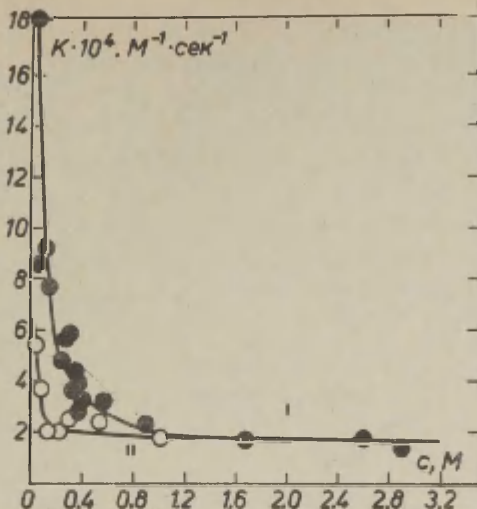


Рис. 3. Зависимость константы скорости присоединения УК к БЭ от начальной концентрации УК при 60° :
 I - без добавки I-бутокси-I-ацетоксиэтана,
 II - в присутствии I,IM I-бутокси-I-ацетоксиэтана.

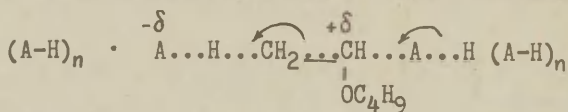
циации, чем к образованию водородной связи с диоксаном и анизолом. С этим согласуется и постоянство константы скорости присоединения монохлоруксусной кислоты к алкилвиниловым эфирам в интервале ее начальных концентраций 0,3-1,2M, наблюдаемое в той же работе² (с повышением K^* зависимость относительной мольной доли мономера от общей концентрации кислоты становится более пологой).

Ценную информацию о механизме протолитических реакций дает величина кинетического изотопного эффекта дейтерия (КИЭ), k_H/k_D .

КИЭ реакции присоединения УК к БЭ при 60° , оцененный по данным табл. 2, равен $\sim 3,2$ (для участка концентраций со

* Константа равновесия димер \rightleftharpoons мономер, см. соотношение (2).

слабой концентрационной зависимостью константы скорости, т.е. для реакции с преимущественным участием димеров). Эта величина находится в качественном согласии с результатами Цваненбурга и Дрента^{3,4} (4 и 3,6 для реакции присоединения УК к этоксивинилацетату при 25° соответственно в бензоле и сульфолане; 3,1 и 2,8 для присоединения УК к этоксиэтену соответственно в тех же условиях). Из табл. 2 видно, что КИЭ зависит от начальной концентрации кислоты, но пока любые заключения по этому поводу, по-видимому, будут слишком спекулятивными. Очевидно одно — реакция существенно замедляется при переходе к дейтерированному адденду (ДУК), из чего следует, что перенос протона происходит в лимитирующей стадии. Величина КИЭ соответствует переходному состоянию, заметно сдвинутому по координате реакции в сторону интермедиата — карбоксониевого иона $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}^+-\text{C}_4\text{H}_9$, т.е. реакция близка по механизму кислотно-каталитическому гидролизу алкилвиниловых эфиров^{12,13}. Как и в этом последнем случае, перенос протона в лимитирующей стадии, по-видимому, сопровождается и облегчается одновременной атакой соответствующего аниона на образующийся карбоксониевый центр:



где А — карбоксилат-анион, $n = 0, 1$ (главным образом), $\delta > \frac{1}{2} e$.

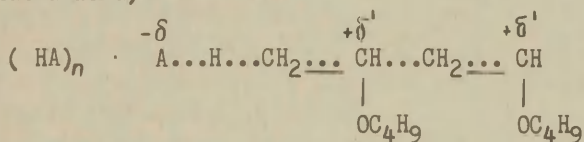
Такое переходное состояние соответствует наблюдаемой кинетике (второй порядок по кислоте), а параметры активации присоединения УК к БЭ ($\Delta H^\ddagger = 16,9$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -25,0$ э.е.)^{*} довольно близки по значениям к таковым для электрофильных реакций виниловых эфиров с водой¹⁴ и спиртами¹⁵.

Сравнительно небольшая величина ΔH^\ddagger и высокое отрицательное значение ΔS^\ddagger вполне отвечает конценртному процессу, сопровождающемуся неполным разделением зарядов. Предположение^{3,4} об

* Оценены по данным табл. I для k при возможно более близких концентрациях.

образовании в аналогичных реакциях ионных пар здесь не является необходимым для объяснения результатов. Это тем более справедливо, что нормальный солевой эффект в работах^{3,4} отмечен лишь для диоксановых растворов, т.е., когда кислоты реагируют преимущественно в мономерной форме, в бензоле же, где кислоты существуют как циклические димеры, влияние добавок соли наблюдать не удалось^{3,4}.

Завершая обсуждение особенностей присоединения карбоновых кислот к алкилвиниловым эфирам, необходимо еще указать, что в БЭ, побывавшем в реакции, очень часто обнаруживается в небольших количествах его полимер. Факт полимеризации алкилвиниловых эфиров под влиянием карбоновой кислоты негизивален и, по-видимому, отмечается здесь впервые. В то же время предположенный выше механизм реакции присоединения предсказывает такую возможность: с понижением концентрации кислоты в распределении заряда переходного состояния может принять участие другая молекула алкилвинилового эфира (вместо карбоксилат-аниона):



ЛИТЕРАТУРА

1. Б.А.Трофимов, С.Е.Коростова, Т.К.Погодаева, М.Г.Воронков, ДАН СССР, 205, 367 (1972).
2. Т. Mukaiyama, Н. Nohira, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1716 (1960)
3. В. Zwaneburg and W. Drenth, Rec. trav. chim., 82, 862 (1963).
4. В. Zwaneburg and W. Drenth, *ibid*, 82, 879 (1963).
5. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр и др., Органические растворители, ИЛ., М., 1958.
6. Лабораторная техника органических реакций, под ред. Б. Кейла, перев. с чешского, 1963.

7. G.Allen, E.F.Caldin, *Quart.Reviewa*, 7, 235 (1953).
8. R.P.Bell, M.H.M.Arnold, *J.Chem.Soc.*, 1935, 1432.
9. R.Weet, L.S.Whatley, K.J.Lake, *J.Am.Chem.Soc.*, 83, 761 (1961).
10. Z.Yoshida, H.Ishibe, *Spectrochim Acta*, 24A, 893 (1968).
11. Б.А.Трофимов, Н.И.Шергина, Э.И.Коонцина, А.С.Атавия, А.В.Гусаров, Г.М.Гаврилова, И.С.Емельянов, Этот сборник, 6, вып. 4, 902 (1969).
12. Б.А.Трофимов, М.Ф.Шостаковский, А.С.Атавия, Б.В.Прокопьев, В.И.Лавров, Н.М.Дериглазов, Сб. "Химия ацетиленов", изд. "Наука", М., 1968, 259.
13. Б.А.Трофимов, И.С.Емельянов, А.С.Атавия, Б.В.Прокопьев, А.В.Гусаров, Этот сборник, 6, вып. 2, 334 (1969).
14. Б.А.Трофимов, И.С.Емельянов, Этот сборник, 7, вып. 3, 564 (1970).
15. Б.А.Трофимов, О.Н.Вылегжанин, М.Г.Воронков, ДАН СССР, 207, 1137 (1972).

Electrofilic Addition to Organooxyethenes
XII. The Features of Carboxylic Acid
Addition to n-Butoxyethene

B.A. Trofimov, S.E. Korostova, N.A. Nedolia,
T.K. Pogodayeva, and M.G. Voronkov

Irkutsk Institute of Organic Chemistry, Siberian
Branch, A.S. of the U.S.S.R., Irkutsk

Received October 3, 1973

S u m m a r y

The kinetics of non-catalytic addition of acetic, O-deuteroacetic and butanoic acids to n-butoxyethene have been studied. The reaction was carried out in the n-butoxyethene solution at 30-70°C and 0.0296 to 2.907 M acid concentration (C_0), titration of the acid with methanolic KOH in acetone, being used as a method. At $C_0 > 0.5$ M the reaction follows the pseudo-second order (the second order with respect to acid and the zero order with respect to n-butoxyethene), the rate constant (k) being calculated after Eq.(1). The results are grouped together in Tables 1-4.

At $C_0 < 0.5$ M the reaction does not follow the above formalism: k increases sharply with further decreasing of C_0 (Fig. 1). From the comparison of IR spectra of acetic acid in various solvents of different concentration (Fig. 2) it was concluded that the cause of the acceleration is the dissociation of acid to the monomeric form. However, from that it was not yet clear, why k is keeping constant during the same run, even at high acid conversion (70-80%). The 'buffer effect' of the adduct (1-butoxy-1-acetoxy-ethane), which forms the H-associate with the acid, was proved to be the

reason. Fig. 3 shows that in the presence of 1-butoxy-1-acetoxy-ethane (~ 1 M concentration) the reaction obeys the second order, beginning already from the 0,1 M acid concentration (curve II). Though at the lower C_0 value k increases again, it is constantly left about 3 times lower than without the excess of the adduct.

The kinetic isotope effect (KIE), k_R/k_D , amounts to 3.2, confirming the rate-determining proton transfer.

The kinetic relationship, KIE magnitude, and activation parameters ($\Delta H^\ddagger = 16.9$ ccal/mol, $\Delta S^\ddagger = -25.0$ e.u.) are evidences for a concert mechanism in which nucleophilic attack takes place simultaneously with the electrophilic one (Scheme on page 976).

The polymerization of n-butoxyethene, so far not observed during the reactions of such a type, is also a feature of the addition studied, being well consistent with the proposed mechanism.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТРИФЕНИЛВЕРДАЗИЛЬНЫХ
РАДИКАЛОВ И ИХ СОЛЕЙ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

О.М.Полумбрик, Н.Г.Василькевич, В.А.Кузнецов

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-кон-
структорский институт нефтеперерабатывающей и неф-
техимической промышленности
Киев-68, Ново-Величанская, 46

Поступило 8 октября 1973 г.

Изучено поляррографическое поведение С-фенилзамещен-
ных трифенилвердазильных радикалов ($X-RN^{\cdot}$) и их трини-
торметановых солей ($X-RN^+C^-(NO_2)_3$, где $X=H, Cl, NO_2, CH_3, OCH_3$)
в CH_3CN . Радикалы дают одну волну окисления и одну
волну восстановления, каждая из которых соответствует
обратимому переносу одного электрона. Исследованные
соли дают две обратимых одноэлектронных волны восста-
новления. Потенциал полуволны ($E_{1/2}$) первой волны сов-
падает с $E_{1/2}$ волны окисления, а второй - с $E_{1/2}$ восста-
новления соответствующего радикала. Влияние заместите-
лей на $E_{1/2}$ поляррографического окисления и восстано-
вления $X-RN^{\cdot}$ описывается модифицированным уравнением Гам-
мета.

В настоящее время для многих реакций стабильных свобо-
дных радикалов рассматривается механизм с электронным пере-
носом в стадии, определяющей скорость реакции $I,2$, причем
радикалы могут как принимать электрон, образуя аннон, так
и отдавать электрон с образованием соответствующего катио-
на. Удобной мерой донорно-акцепторных свойств стабильных
свободных радикалов в растворе являются поляррографические
потенциалы окисления и восстановления. В данной работе изу-
чено поляррографическое поведение замещенных в С-фенильном
кольце трифенилвердазильных радикалов ($X-RN^{\cdot}$) и их тринит-
рометановых солей ($X-RN^+C^-(NO_2)_3$, где $X=H, Cl, NO_2, CH_3, OCH_3$)
на ртутном капельном электроде в растворе ацетонитрила.

Экспериментальная часть

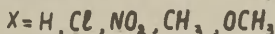
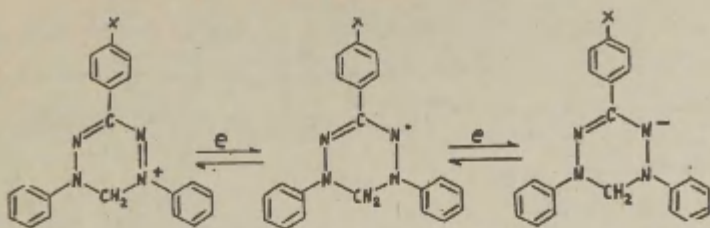
Полярографические измерения проводили на приборе ППТ-I в термостатируемой ячейке при 25° по трехэлектродной схеме относительно насыщенного хлорсеребряного электрода ³. Величины потенциалов были пересчитаны и приводятся в работе по отношению к насыщенному каломельному электроду. Скорость вытекания ртути из капилляра 1,16 мг/сек, период капания при разомкнутой цепи 5 сек. В качестве фона использовали 0,05 моль/л $(C_2H_5)_4NCl$ 0,4. Концентрация радикала и соли в растворе $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Ошибка определений потенциалов полувольт как для радикала, так и для соли не превышала ± 5 мВ.

Трифенилвердазильные радикалы - 1,3,5-трифенилвердазил ($H-RN^{\bullet}$), 1,5-дифенил-3-(4-нитрофенил)-вердазил (NO_2-RN^{\bullet}), 1,5-дифенил-3-(4-хлорфенил)-вердазил ($Cl-RN^{\bullet}$), 1,5-дифенил-3-(4-метилфенил)-вердазил (CH_3-RN^{\bullet}), 1,5-дифенил-3-(4-метоксифенил)-вердазил (OCH_3-RN^{\bullet}) - синтезированы и очищены по ^{4,5}.

Тринитрометановые соли замещенных трифенилвердазидов - 1,3,5-трифенилвердазила ($H-RN^+C(NO_2)_3$), 1,5-дифенил-3-(4-нитрофенил)-вердазила ($NO_2-RN^+C(NO_2)_3$), 1,5-дифенил-3-(4-хлорфенил)-вердазила ($Cl-RN^+C(NO_2)_3$), 1,5-дифенил-3-(4-метилфенил)-вердазила ($CH_3-RN^+C(NO_2)_3$), 1,5-дифенил-3-(4-метоксифенил)-вердазила ($OCH_3-RN^+C(NO_2)_3$) - синтезированы по ⁵.

Ацетонитрил очищали перегонкой с пятиокисью фосфора, а затем перегонкой над безводным карбонатом калия.

Трифенилвердазильные радикалы дают хорошо выраженные анодные и катодные волны равной высоты, которые описываются уравнением Гейровского-Ильковича ⁶. Величины угловых коэффициентов наклона полярограмм в полулוגарифмических координатах для всех радикалов примерно соответствуют одноэлектронному переносу (Табл. I). Таким образом, полярографическое окисление и восстановление замещенных трифенилвердазильных радикалов в ацетонитриле, как и в других растворителях ^{7,8} протекает практически обратимо с передачей одного электрона и может быть описано схемой:



При спектроскопическом изучении продуктов электрохимических реакций в пропиленкарбонате было показано, что при окислении $X-RN^{\cdot}$ получается $X-RN^+$, а при восстановлении $X-RN^+ - X-RNH$, по-видимому, образующийся из неустойчивого аниона RN^- ⁹.

Тринитрометановые соли замещенных трифенилвердазилов дают две хорошо выраженные катодные волны равной высоты, которые описываются уравнением Гейровского-Ильковича с угловым коэффициентом, соответствующим одноэлектронному переносу (Табл.2). Потенциал полуволны $E_{1/2}$ первой волны совпадает с $E_{1/2}$ волны окисления, а второй - с $E_{1/2}$ восстановления соответствующего радикала (Табл.2).

Таким образом, полярографическое восстановление тринитрометановых солей замещенных трифенилвердазилов протекает практически обратимо с последовательным присоединением одного электрона и может быть описано схемой



В Табл.1 и 2 приведены результаты полярографического изучения трифенилвердазилов и их солей в CH_3CN .

Совпадение потенциалов полярографического восстановления тринитрометановых солей замещенных трифенилвердазилов с потенциалами окисления-восстановления соответствующих радикалов является доказательством обратимости процессов окисления-восстановления трифенилвердазильных радикалов.

Таблица I

Результаты полярографического изучения $X-RN^{\cdot}$ в CH_3CN .

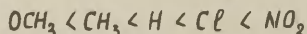
Радикал $X-RN^{\cdot}$	Окисление		Восстановление	
	Угловой коэф. мВ	$E_{1/2}$ В	Угловой коэф. мВ	$E_{1/2}$ В
NO_2-RN^{\cdot}	60	0,250	60	-0,700
$Cl-RN^{\cdot}$	60	0,210	65	-0,740
$H-RN^{\cdot}$	60	0,180	60	-0,760
CH_3-RN^{\cdot}	65	0,150	65	-0,780
OCH_3-RN^{\cdot}	65	0,150	65	-0,780

Таблица 2

Результаты полярографического изучения $X-RN^+\bar{C}(NO_2)_3$ в CH_3CN .

Соль $X-RN^+$	Восстановление (I)		Восстановление (II)	
	Угловой коэф. мВ	$E_{1/2}$ В	Угловой коэф. мВ	$E_{1/2}$ В
NO_2-RN^+	55	0,250	60	-0,700
$Cl-RN^+$	65	0,205	60	-0,740
$H-RN^+$	60	0,180	60	-0,760
CH_3-RN^+	65	0,150	60	-0,775
OCH_3-RN^+	65	0,145	65	-0,780

Из таблиц видно, что потенциалы полуволн окисления и восстановления $X-RN^{\cdot}$ и восстановления $X-RN^+\bar{C}(NO_2)_3$ зависят от природы заместителя и возрастают в ряду:



Эффект заместителя хорошо описывается модифицированным уравнением Гаммета⁹:

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^x - E_{1/2}^o = 0,1016, \tau = 0,984, S_o = 0,06 \quad (I)$$

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^x - E_{1/2}^o = 0,0806, \tau = 0,995, S_o = 0,002 \quad (II)$$

где $E_{1/2}^o$ — потенциал для $H-RN^{\cdot}$, $E_{1/2}^x$ — для замещенных трифенилвердазилов. I — окисление, II — восстановление $x-RN^{\cdot}$.

Значения ρ , полученные для полярографических реакций окисления-восстановления замещенных трифенилвердазилов в CH_3CN , мало отличаются от значений ρ , полученных в других растворителях ^{7,8}.

В работе ¹⁰ показано, что $x-RN^{\cdot}$ легко реагирует с короткоживущими радикалами. Будучи стабильными в широкой области потенциалов (~ 1 в)* трифенилвердазильные радикалы могут быть использованы в качестве "ловушек" короткоживущих радикалов, получаемых в электродных реакциях.

*) Такой стабильный радикал, как дифенилпикрилгидразил стабилен лишь в области $\sim 0,3$ в II.

Литература

1. К.А.Билевич, О.Ю.Охлобистин, Успехи химии, 37, 2162 (1968).
2. А.Л.Бучаченко, О.П.Суханова, Успехи химии, 36, 475 (1967).
3. В.А.Кузнецов, Н.Г.Василькевич, Б.Б.Дамаскин, Электрохимия, 5, 997 (1969).
4. R.Kuhn, H.Trischmann, Monatsh., 95, 457 (1964).
5. R.Kuhn, F.A.Neugebauer, H.Trischmann, Monatsh., 97, 1280 (1966).
6. Я.Гейровский, Я.Кута. Основы полярографии, изд. "Мир", М., 1965.
7. О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, Н.Г.Василькевич, В.А.Кузнецов, Реакц.спос.орг.соед., 9, 357 (1972).
8. О.М.Полумбрик, Г.Ф.Дворко, Н.Г.Василькевич, В.А.Кузнецов, ТЭХ, 9, 375 (1973).
9. P.Zuman, Collection Czech.Chem.Comm., 19, 599 (1954), 25, 3225 (1960).
10. M.Kinoshita, N.Yoshizumi, M.Imoto, Makromol.Chem., 127, 185 (1969).
11. E. Solon, A.J. Bard, J.Am.Chem.Soc., 86, 1926 (1964).

The Polarographic Investigation of
Triphenylverdazyl Radicals and Their
Salts in Acetonitrile

O.M. Polumbrik, N.G. Vasilkevich, and
V.A. Kuznetsov

All-Union Research and Design Institute of
Petroleum and Petrochemical Industry, Kiev

Received October 8, 1973

S u m m a r y

The polarographic behaviour of C-phenylsubstituting triphenylverdazyl radicals ($X-RN^{\bullet}$) and their trinitromethane salts in CH_3CN have been investigated. The radicals give both oxidation and reduction waves, which correspond to reversible transfer of one electron. The salts give two reversible one-electron reduction waves. The half-wave potential of the first wave ($E_{1/2}$) coincides with $E_{1/2}$ of the oxidation wave and that of the second - with $E_{1/2}$ of reduction of respective radical.

The influence of substituent on $E_{1/2}$ in polarographic oxidation and reduction of $X-RN^{\bullet}$ are in agreement with the Hammett equation: for reduction $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^X - E_{1/2}^O = 0.086$, $r = 0.995$, for oxidation $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^X - E_{1/2}^O = 0.101$, $r = 0.984$.

О МЕХАНИЗМЕ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА АЛКОКСИ-
БУТЕНИНОВ

А.Н.Худякова, А.Н.Волков, Б.А.Трофимов

Иркутский институт органической химии Сибирского
отделения АН СССР

Поступило 15 октября 1973 г.

Изучена кинетика кислотно-катализического гидролиза I-алкоксил-I-бутен-3-инов, $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}-\text{OR}$, где R-только алкильные заместители нормального и разветвленного строения.

Предложен механизм реакции, согласно которому полному гидролизу молекулы предшествует гидратация тройной связи с последующим расщеплением до ацетоуксусного альдегида. Исследуемая реакция протекает на 5 порядков медленнее, чем гидролиз алкоксигетенов, а направление влияния заместителей противоположно. Эти факты свидетельствуют о том, что гидролиз алкоксибутенинов и алкоксигетенов протекает по разным механизмам. Кроме того, в исследуемой серии не выполняется корреляция Тафта. Тем не менее изокINETические соотношения как в координатах $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$, так и в координатах Палыма-Экснера, хорошо выполняются. Все это служит доказательством сохранения одного и того же механизма для всей исследуемой серии.

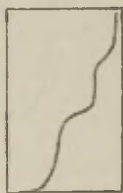
Гетероатомные виниловые соединения, такие как I-алкоксил-I-бутен-3-ины, весьма интересные модели для изучения процессов переноса протона к кратным связям и эффектов стабилизации промежуточных карбокатионов соседними гетероатомами и π -системами. Систематическое исследование по-

дооного рода проведено ранее¹ на более простых моделях - алкоксигликах. Естественно было, базирясь на полученных закономерностях, попытаться выяснить, какие особенности в поведении молекулы влечет за собой замена винильной группы на этилвинильную. С этой целью нами предпринято исследование кинетики кинетико-катализического гидролиза серии алкоксигликолов полярографическим методом². Весьма существенно, что этот метод позволяет не только измерить скорость бурно-реакции, но и делать заключения о характере образующихся карбоновых соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алкоксигликолы синтезированы по методике³. По данным ГХ и ПМР-спектроскопии, все соединения были практически индивидуальными цис- изомерами (примесь транс-изомера 3-5%). В случае соединения /УМ/ содержание транс-изомера 15%.

Реакция проводилась в 25% (по объему) водном диметилформамиде при 45-65° (термостатирование с точностью $\pm 0,05^\circ\text{C}$). Начальная концентрация субстратов варьировалась в пределах 0,02-0,01 М, концентрация кислоты (НСI) 0,1-0,6 М. Другие детали эксперимента были аналогичны описанным ранее².



Полярограммы гидролиза (рис. I) содержат две волны восстановления с потенциалами $/E_{1/2} / 1,62$ и $1,94$ в. Скорости реакции измерялись по возрастанию высоты первой волны во времени. При этом выполнялись те же расчетные соотношения, что и в случае гидролиза алкоксигликолов²:

Рис. I. Полярограмма гидролиза алкоксигликолов.

$$K_I = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{a}{a-x}; \quad K_2 = \frac{K_I}{b},$$

где a - высота волны альдегида (мм) после полного гидролиза исходного этилвинильного эфира; x - высота волны альдегида

(мм), обращавшегося к моменту времени t (сек); η — концентрация HCl (м/л).

Константы скорости K_1 , коэффициенты корреляции r и средние квадратичные отклонения S_0 , помещенные в таблицу I, рассчитывались методом наименьших квадратов (компьютер БЭСМ-6).

Вторак возм. с $E_{1/2} = 1,94\text{В}$, имеет наибольшую высоту в начале реакции и затем постепенно исчезает. Величина $E_{1/2}$ этой волны соответствует потенциалу восстановления I-алкокси-I-бутен-3-онов, RO-CH=CH-C-CH_3 .

0

Максимальная концентрация этих промежуточно образующихся кетонов, оцененная по высоте пикурографической волны, в первые же моменты реакции приблизительно равна начальной концентрации исходного алкоксибутенила. Величины K_1 , рассчитанные по убыли концентрации промежуточных алкоксибутенонов, не сохраняются постоянными на протяжении одного и того же опыта, возможно, вследствие большой ошибки измерения высоты волны, почти сливающейся с фоном.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По формальной кинетике исследуемая реакция полностью тождественна кислотно-каталитическому гидролизу алкоксиэтиленов, т.е. является реакцией второго порядка (первое по субстрату и кислоте). Как видно из таблицы I, при постоянной концентрации кислоты константа окорооты — псевдопервого порядка, причем в изученном интервале кислотности она линейно связана с концентрацией HCl (рис. 2). Согласно⁴, кислотный гидролиз I-алкокси-I-бутен-3-инов приводит к этилилуksуonому альдегиду, примеривующемуся далее в триацетилбензол. Это предполагает первичную атаку протона^{xx} на двойную связь, аналогично протолизу алкокс-

^x Установлено пикурографированием заведомого I-бутон-си-I-бутен-3-она.

^{xx} Для простоты здесь и далее протон принимаемого мессольватированным.

Таблица I

Константы окисления K_2 ; коэффициенты корреляции Σ ; средние
квадратичные отклонения S_0

№	-R	$(K_2 \pm SK_2) \cdot 10^4$, сек ⁻¹ при $t^\circ K$			$S_0 \cdot 10^{-5}$	$E_{акт.}$ D^* ккал/м	ΔH^\ddagger ккал/м	ΔS^\ddagger в.ед.
		318	328	328				
066	I -CH ₃	2,604 ± 0,14 0,990	4,74 ± 0,13 0,999	7,41 ± 0,14 0,999	0,000	22,1	18,9	-8,8
	II -C ₂ H ₅	1,503 ± 0,12 0,997	3,64 ± 0,12 0,999	6,76 ± 0,23 0,998	-0,100	21,3	18,4	-8,6
	III -C ₃ H ₇	1,530 ± 0,1 0,994	2,54 ± 0,11 0,994	3,69 ± 0,11 0,996	-0,115	20,6	14,1	-10,8
	IV -C ₃ H ₇ ^{изо}	0,971 ± 0,13 0,999	1,885 ± 0,14 ⁵ 0,995	2,74 ± 0,10 0,998	-0,190	21,4	20,8	-7,4
	V -C ₄ H ₉	1,09 ± 0,20 0,995	1,82 ± 0,14 0,990	3,26 ± 0,12 0,998	-0,130	23,0	22,0	-7,1
	VI -C ₄ H ₉ ^{изо}	1,12 ± 0,3 0,997	1,86 ± 0,13 0,995	3,32 ± 0,32 0,991	-0,125	22,4	19,4	-8,1
	УП -C ₄ H ₉ вторич.	1,28 ± 0,13 0,996	1,95 ± 0,45 0,991	3,902 ± 0,50 0,997	-0,210	23,0 [—]	22,4	-6,9
	УШ -C ₄ H ₉ трет.	1,32 ± 0,21 0,998	2,33 ± 0,17 0,993	4,34 ± 0,20 0,996	-0,800	24,5	23,6	-6,4

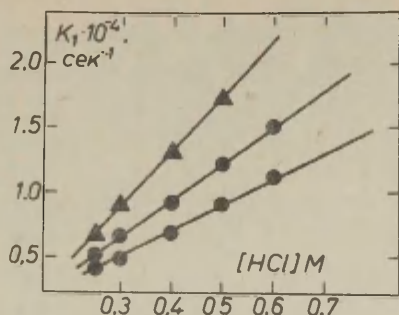
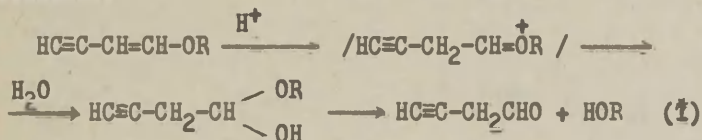
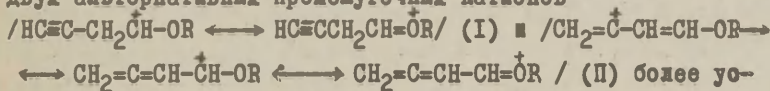


Рис. 2. Зависимость K_1 от $[HCl]$ при 45° .

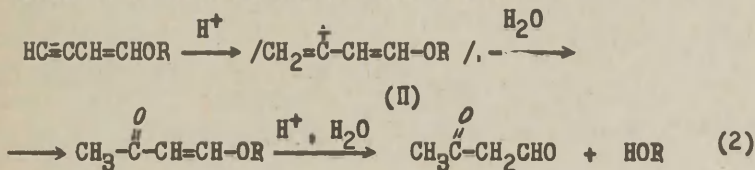
этиленов:



В таком случае гидролиз алкоксибугенинов должен подчиняться всем закономерностям, найденным ранее для алкоксизтиленов^I. Однако схема (1) очевидно не является единственно возможной и даже наиболее вероятной. Не менее естественно присоединение протона к тройной связи, поскольку из двух альтернативных промежуточных катионов



более устойчивым должен быть катион II, т.к. в нем больше возможностей для распределения положительного заряда (стабилизация не только атомом кислорода, но и π -соемемой). Тогда полному гидролитическому расщеплению молекул должна предшествовать гидратация тройной связи:



Такая схема, хоть и противоречит сообщению⁴ о выделении этилуксусного альдегида из продуктов гидролиза I-метоксн-I-бутен-3-ина, но хорошо согласуется с тем, что при гидратации алкоксенинов в присутствии солей ртути образуются I-алкоксн-I-бутен-3-оны.

Сопоставление полярограмм реакционных смесей, полученных при гидролизе $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHOC}_4\text{H}_9$, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHOC}_4\text{H}_9$ и $\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, приводит к выводу, что гидролиз алкокснбутенинов не сопровождается образованием этилуксусного альдегида ($E_{1/2} = 1,596$), как считалось до сих пор⁴, а дает карбонильное соединение, аналогичное образующемуся при гидролитическом расщеплении алкокснбутенинов ($E_{1/2} = 1,946$), т.е., по всей вероятности, ацетоуксусный альдегид.

Существенное кинетическое отличие исследуемой реакции от протолиза алкокснэтиленов состоит в том, что она протекает примерно на 5 порядков медленнее⁵. Такая огромная разница в скоростях едва ли может быть отнесена за счет эффектов строения в рамках одного и того же механизма. Другим еще более важным и совершенно принципиальным отличием является противоположное направление влияния заместителей. В данном случае доноры замедляют реакцию (таблица I), что абсолютно противоречит гипотезе о тождественности механизмов гидролиза алкокснбутенинов и алкокснэтиленов. Кроме того, в исследуемой серии не выполняется корреляция Тафта (рис. 3).

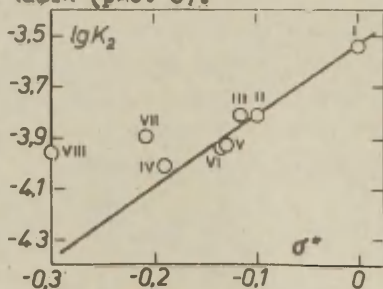


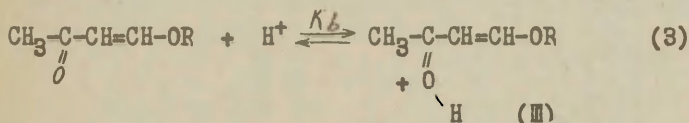
Рис. 3. Зависимость $\lg K_2$ от σ^* при 45°C .

Регрессионный анализ зависимости $\lg K_2 = f(\sigma^*, \Delta n, E_s^0)$, где аргументы соответственно-индукционная, гиперконъюгационная и стерическая константы заместителя R, показывает отсутствие и многопараметровых корреляций реакционной способности с эффектами строения. В таблице 2 для примера приведены результаты обработки полученных данных методом наименьших квадратов по уравнению:

$$\lg K_2 = \lg K_0 + \rho^* \sigma^* + h \Delta n + s E_s^0$$

Проверялись также уравнения с комбинациями аргументов попарно и парные корреляции. Как показывает таблица 2, несмотря на высокие коэффициенты множественных корреляций, соответствующие уравнения статистически неопределены (значения коэффициентов при аргументах меньше их дисперсий). Парные корреляции с каждым из аргументов в отдельности также не имеют места ($r = 0,21-0,44$).

Таким образом, как полярографические, так и кинетические данные соответствуют общей схеме (2). Гидратация тройной связи, по-видимому, не лимитирует скорость накопления ацетоуксусного альдегида. Стадия дальнейшего превращения алкоксibuтенона в ацетоуксусный альдегид заслуживает специального рассмотрения. Для того, чтобы объяснить прямую зависимость константы K_1 от концентрации кислоты (рис. 2) и замедление реакции донорными заместителями, необходимо допустить, что скорость брутто-реакции лимитируется распадом протонированной формы алкоксibuтенона:



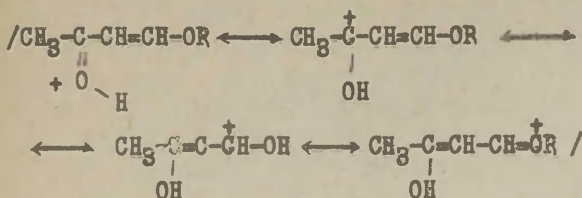
Структура катиона III обеспечивает эффективную делокализацию положительного заряда вплоть до переноса его на атом кислорода алкоксильной группы:

Таблица 2

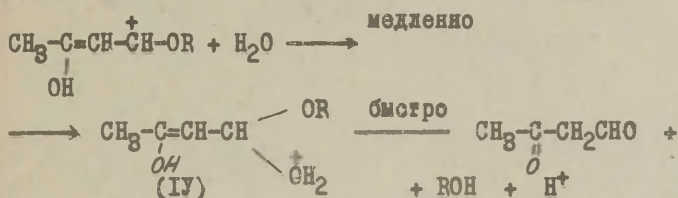
Параметры регрессий (ρ^* , h , δ), их дисперсии (S_{ρ^*} , S_h , S_{δ}), коэффициенты множественной (R) и парных (τ) корреляций и средние-выборочные дисперсии S_o ; температура 45°

$lg K_o$	ρ^*	S_{ρ^*}	h	S_h	δ	S_{δ}	R	τ	S_o
- 0,27	- 7,88	20	- 1,13	3,18			0,988		0,10
- 3,71	- 3,22	18			- 0,82	2,42	0,969		0,16
- 4,14			0,10	3,85	- 0,006	2,84	0,939		0,19
- 0,48	- 9,00	16,6	- 1,0	2,53	- 0,24	1,25	0,993		0,08
- 3,76	- 1,06	2,5						- 0,44	0,19
- 4,12			0,09	0,42				0,24	0,21
- 3,86					0,07	0,36		0,21	0,21

Примечание к таблице: коэффициенты парных корреляций между аргументами (последние пронумерованы в порядке, представленном корреляционным уравнением): $\tau_{12} = - 0,97$, $\tau_{13} = - 0,90$, $\tau_{23} = - 0,89$.



Нуклеофильная атака молекулы воды на углеродный атом С-І деделокализованного катиона III приведет к его распаду по схеме:



Стадия образования протонированного полуацетала (IV) должна быть наиболее медленной — только в таком случае становится объяснимым наблюдаемое влияние заместителей. Действительно, катион III будет тем стабильнее и, стало быть, скорость лимитирующей стадии тем медленнее, чем более донорным является радикал R. С другой стороны, от строения R должна зависеть и величина константы равновесия (3), K_6 (константа основности алкоконбугенона), которая будет увеличиваться с повышением донорности R. Это в свою очередь приведет к ускорению brutto-реакции. Эффективная константа скорости подобных кислотно-катализированных реакций является сложной величиной⁶:

$$K_{\text{эфф}} = \frac{K}{1 + \frac{1}{K_6 \cdot h_0}}$$

где $K_{\text{эфф}} = K_c$, K — истинная константа скорости превращения катиона III, K_6 — константа основности алкоконбугенона, h_0 — функция кислотности.

Поскольку K и K_6 — функции строения реагирующих сое-

движения, то в общем случае для данных процессов соотношения линейности свободных энергий не должны обобщаться, что и имеет место в данной серии.

Что касается параметров активации (таблица 1), то и они, следовательно, являются брутто-величинами. Тем не менее изокINETические соотношения как в координатах $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$, так и в координатах Палыма-Экснера, хорошо выполняются (рис. 4), причем величины изокINETических температур, полученные на этих двух корреляциях практически совпадают (425 и 438°K).

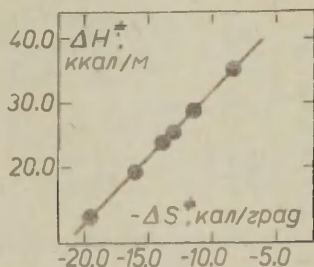


Рис. 4. Зависимость между параметрами активации ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger .

Это может рассматриваться, по крайней мере, как доказательство сохранения одного и того же механизма для всей исследуемой серии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.А.Трофимов, Докт. диссерт., Л. (1970).
2. Б.А.Трофимов, А.С.Атави, И.С.Емельянов, Б.В.Прокопьев, В.И.Давров, Реакционная способность орг. соединений, 4, вып. 4 (14), 778 (1967).
3. И.Ф.Шостаковский, А.В.Богданова, Р.К.Красильникова, ДАН СССР, 114, 1250 (1957).
4. W. Izancke, R. Krafft, D. Tietzen, H. Weber, Chem. Ber. 86, 793 (1953)

5. Б.А.Трофимов, М.Ф.Шоотаковский, И.С.Емельянов, А.С.Атавин, Б.В.Прокопьев, Т.В.Камаи, Этот сборник, VI, вып. 2 (20), 492 (1969).

6. Эналувий Н.М. и Кнорре Д.Г. "Курс химической кинетики" М., "Высш.школа", (1969).

On the Mechanism of the Acid-catalysed
Hydrolysis of 1-Alkoxy-1-butene-3-ines

A.N. Khudyakova, A.N. Volkov, and
B.A. Trofimov

Irkutsk Institute of Organic Chemistry,
Siberian Branch of A.S. of the U.S.S.R.

Received October 15, 1973

S u m m a r y

The HCl-catalysed hydrolysis of 1-alkoxy-1-butene-3-ines, $\text{ROCH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$, where R is alkyl, in the 25% aqueous dimethyl formamide solution have been studied polarographically, the 0.1-0.6 M HCl and 45-65° temperature ranges being covered. The polarograms of the reaction mixtures demonstrate two reduction waves (E_{112}) at 1.62 and 1.94 V (Fig. 1). The latter, identified with the 1-alkoxy-1-butene-3-one reduction, has the maximum height from the very beginning of the hydrolysis and then gradually fades down to nil. As to the first wave, its height grows steadily during the reaction. This wave was assigned to acetoacetic aldehyde by comparison with the wave position of the authentic sample.

Opposite to the earlier claim⁴ no evidence of ethynyl-acetic aldehyde producing was found. Thus Scheme 2 is preferable compared with Scheme 1, stated previously⁴.

The kinetic measurements were carried out checking the acetoacetic aldehyde concentration, the pseudofirst order constant, k , being kept fast (Table 1).

The data let this reaction approximate as having the nucleophilic attack as a slower step (see the scheme on page 991). The k , value was found to depend linearly on the HCl concentration (Fig. 2). The regression analysis fails to find out the linear correlation between $\lg k_2$ and inductive (σ), hyperconjugative (Δn) and steric (E_s^0) constants in all possible combinations.

However, the general trend of the structure effect is such that the donor substituents make the reaction slower. This once more supports Scheme 2.

ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ С
ХОЛИНЭСТЕРАЗАМИ

Е.Е.Сочилина, В.А.Самокин

Институт эволюционной физиологии и
биохимии им. И.М.Сеченова АН СССР,
Ленинград

Поступило 29 октября 1973 г.

Измерены значения разности концентраций ($\Delta[\text{I}]$) некоторых фосфорорганических ингибиторов (ФОИ) до и после реакций их с препаратами холинэстераз. Показано, что при взаимодействии ФОИ с ацетилхолинэстеразой (АХЭ) значения $\Delta[\text{I}]$ существенно превышают концентрацию активных центров фермента; этот эффект зависит от химической структуры ФОИ.

Принято считать, что при взаимодействии фосфорорганических ингибиторов (ФОИ) с холинэстеразами происходит фосфорилирование одной каталитической группы, входящей в состав активного центра фермента /1/. В то же время, как это было показано при изучении стехиометрии реакций ФОИ с трипсином и химотрипсином, ФОИ могут взаимодействовать и с другими группами белков /2,3/. Следствием таких побочных взаимодействий может быть неконтролируемое изменение концентрации ингибитора ($[\text{I}]$) в растворе в ходе реакции.

Исследования холинэстераз обычно проводят на частично очищенных препаратах ферментов, для которых вероятность осуществления побочных реакций может оказаться значительной.

Задачей настоящей работы было измерение расхода ФОИ

($\Delta [J]$) при реакциях ФОИ с холинэстеразами.

Исследовались препараты ацетилхолинэстеразы (АХЭ) эритроцитов крови человека (КФ 3.1.1.7.), удельная активность 0,6 ед/мг, производства ПНИИВС, бутирилхолинэстеразы (БуХЭ) сыворотки крови лошади (КФ 3.1.1.8.), удельная активность 8,9 ед/мг, производства МНИИВС им. И.И.Мечникова, В качестве ингибиторов использовали метилсульфометилат О-этил-8- β -этилмеркаптоэтил-метилтиофосфоната (Гд-42) и диизопропил-фторфосфат (ДФФ). Ферментативную активность определяли по скорости гидролиза иодида 1-метил-7-ацетоксихинолина /4/. Измерения скорости гидролиза субстрата проводили на флуориметре /5/ по нарастанию интенсивности флуоресценции продукта гидролиза.

Сравнение значений $[J]$ в растворах производилось по величинам констант скоростей первого порядка (K_I) псевдомономолекулярных реакций ФОИ с ферментом в "тестирующей" концентрации E^* . При одинаковых исходных значениях $[J]$ определялись значения K_I для: 1) свежеприготовленного раствора ФОИ- K_I^0 , 2) раствора ФОИ, термостатированного в смеси с ферментом в "задающей" концентрации $[E]'$ до полного угнетения фермента - K_I' и 3) раствора ФОИ, термостатированного в тех же условиях без фермента - K_I^* . При этом соблюдались соотношения $[J] > 20 [E]'$ $> 50 [E]^*$.

Значения K_I вычислялись по формуле:

$$K_I = \frac{1}{t} \cdot e_n \frac{v_0}{v} \quad (1)$$

где v_0 - значение скорости гидролиза субстрата ферментом в отсутствие ингибитора и v - значение этой скорости после реакции фермента с ингибитором в течение промежутка времени. t . Расход ФОИ ($\Delta [J]$) в реакции с $[E]'$ определялся по формуле:

$$\Delta [J] = \frac{K_I^* - K_I'}{K_I^*} \cdot [J] \quad (2)$$

Концентрация ФОИ рассчитывалась из навески (ошибка $< 1\%$), значения $[E]^\circ$ и $[E]'$ определялись с использованием данных /1/ по активности каталитического центра АХЭ ($1,5 \cdot 10^5 \text{ мин}^{-1}$) и БУХЭ ($6 \cdot 10^4 \text{ мин}^{-1}$) по отношению к ацетилхолину в стандартных условиях (ошибка $\approx 3+5\%$). Значения K_I определялись как средние арифметические из 3+5 опытов, в каждом из которых определялись значения K_I для 4+5 временных точек от 1 до 5+10 мин. Ошибка в значениях K_I определяется суммарной ошибкой составления растворов и измерения активности фермента на флуориметре (последняя составляет $< 2\%$). Определенные значения $K_I = K_I^0 / [I]$ близки к опубликованным в литературе /3,6/.

Результаты определения значений констант представлены в таблице 1, в которой представлены также значения $[E]'$ и определенные по формуле (2) значения $\Delta[I]$. Как видно из таблицы 1 при термостатировании обоих исследованных ФОИ с БУХЭ значения $\Delta[I]$ в пределах ошибки эксперимента совпадают с $[E]'$; при термостатировании ФОИ с АХЭ в указанных в таблице 1 условиях значения $\Delta[I]$ превышают значения $[E]'$ - в 20 раз для Гд-42 и в 300 раз для ДФФ. Величина $\Delta[I]$ не зависит от времени в пределах от 2-х до 24-х часов. На основании этого факта следует, по-видимому, считать, что побочный процесс снижения концентраций ингибиторов при термостатировании с АХЭ не связан с каталитической реакцией разложения ФОИ.

Дополнительный и различный расход ФОИ (для ДФФ в 75 раз больше, чем для Гд-42) наблюдался и при титровании АХЭ этими веществами. В этих экспериментах реакция проводилась до полного исчерпания ФОИ, контролируемого по сохранению уровня остаточной активности фермент от 2-х до 4-х часов при начальных значениях $K_I \approx 0,1+0,05 \text{ мин}^{-1}$. Следовательно, побочный процесс протекает со скоростью, сравнимой со скоростью фосфорилирования фермента и является, вероятно, необратимой реакцией, т.к. снижение действующей концентрации ФОИ за счет побочной сорбции не должно оказывать влияния на результаты титрования при больших временах реакции.

Таблица I

Значения констант скоростей первого порядка для реакций ФОИ с холинэстеразами и величин $[A]$, $[E]'$ и $\Delta[A]$ в различных вариантах эксперимента

Система	K_1^{II} (мин ⁻¹)	K_1^{III} (мин ⁻¹)	K_1^{I} (мин ⁻¹)	$[A]$ (M)	$[E]'$ (M)	$\Delta[A]$ (M)
БуХЭ - - Гд-42	0,58± 0,03	0,58± 0,03	0,58± 0,03	$(2,00 \pm 0,04) \cdot 10^{-7}$	$(9 \pm 1) \cdot 10^{-9}$	$< 2 \cdot 10^{-8}$
БуХЭ - -ДФФ	0,30± 0,02	0,30± 0,02	0,29± 0,02	$(2,00 \pm 0,04) \cdot 10^{-7}$	$(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-9}$	$< 6 \cdot 10^{-9}$
АХЭ - -Гд-42	0,39± 0,02	0,39± 0,02	0,27± 0,02	$(6,00 \pm 0,06) \cdot 10^{-10}$	$(9 \pm 1) \cdot 10^{-12}$	$(18 \pm 4) \cdot 10^{-11}$
АХЭ - -ДФФ	0,13± 0,01	0,13± 0,01	0,08± 0,01	$(5,00 \pm 0,05) \cdot 10^{-7}$	$(6,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-10}$	$(19 \pm 5) \cdot 10^{-8}$

Таким образом, при взаимодействии ФОИ с АХЭ имеет место побочный процесс, уменьшающий действующую концентрацию ФОИ.

Скорость и емкость такого процесса зависят, по-видимому, от структуры ФОИ. Следовательно, при интерпретации кинетических данных для реакций ФОИ с АХЭ необходимо учитывать возможность влияния побочных процессов на определяемые количественные параметры реакций; следует иметь в виду и возможность качественных искажений наблюдаемой кинетики реакций - например, появление кажущейся зависимости K_I от времени.

В заключении, отметим, что для БУХЭ, несмотря на отсутствие эффекта в изученных нами системах, существование побочных процессов не исключено - на это указывают данные /7/ по зависимости K_{II} для некоторых ФОИ от степени очистки фермента.

Л и т е р а т у р а

1. В.А.Яковлев "Кинетика ферментативного катализа" М. "Наука" (1966)
2. B.J.Jandorf, H.O.Michel, N.K.Shaffer, R.Egan, W.H.Summer-son *Discussions Far. Soc.* 20, 134, (1955)
3. T.Viswanatha *Comt. rend. des tr. Lab. Carlsberg, ser. chim.* 30, 183, (1957)
4. A.K.Prince *Biochemical Pharmacology* 15, 416 (1966)
5. М.Н.Умецкая *Биохимия* 35, 739 (1970)
6. В.А.Яковлев, Р.И.Волкова *Доклады АН СССР* 146, 217 (1962)
7. Е.В.Розенгарт, Р.А.Спрышкова, В.Р.Макарова, З.А.Гращенкова *Прикладная биохимия и микробиология* 5, 295 (1969)

Short Communication

Side Reactions at the Interaction of Phosphororganic Inhibitors with Cholinesterases

E.E. Sochilina, and V.A. Samokish

I.M. Sechenov Institute of Evolutionary Physiology and Biochemistry, A.S. of the U.S.S.R.,
Leningrad

Received October 29, 1973

S u m m a r y

The values of the difference between initial and final concentrations of some phosphororganic inhibitors (POI) have been measured for their reactions with cholinesterases. For interaction between POI's and acetylcholinesterase the POI concentrations difference values were shown to be much higher than enzyme active concentration, thus, indicating the side reactions; the effect was strongly dependent on the POI chemical structure.

ПРИМЕНЕНИЕ ППД К СТАНДАРТНЫМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

II. Один вариант расчетной схемы для полиза-
мещенных производных алканов.

Б.И.Истомин, В.А.Пальм

Тартуский государственный университет, лаборатория
химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст.ССР

Поступило 29 октября 1973 г.

Выведено уравнение, связывающее величины ΔH_f° соединений $X_1 \dots X_n Z_1$ и $Me_1 \dots Me_n Z_1$, где X — функциональные группы, а Me — метильные группы в тех же, что и X , положениях того же мостика Z_1 . Уравнение проверено на моно- и диаминах, а также моно- и дитиол-алканах и использовано для выделения индукционной составляющей из величин ΔH_f° полинитро- и полихлоралканов.

Рассмотрим 2 ряда соединений $X_1 \dots X_n Z_1$ и $Me_1 \dots Me_n Z_1$, где X — какие-либо одинаковые одновалентные функциональные группы, находящиеся в различных положениях в общем случае несимметричного n -валентного мостика Z_1 , представляющего собой скелет* из sp^3 -C-атомов; Me — метильные группы в тех же положениях, что и группы X того же мостика Z_1 ; числа 1, 2, ..., n указывают места присоединения заместителей X и Me к Z_1 .

Объединение формальных разложений в рамках ППД^{I**},

*у которого по неиспользуемым на образование внутренних связей и n связей с X - или Me -группами валентностям присоединены H-атомы.

**^I рассмотрено применение ППД к симметричным мостикам. Однако метод можно обобщить на любые несимметричные мостики.

аналогичных использованному² для алканов строения $R^1R^2R^3R^4C$, приводит к уравнению

$$\begin{aligned} \Delta\Delta H_f^\circ(X_1 \dots X_n Z_1) = na_0 + a_1 \Delta\Delta H_f^\circ(Me_1 \dots Me_n Z_1) + \\ + [f_{Z_1}(X_1, \dots, X_n) - a_1 f_{Z_1}(Me_1, \dots, Me_n)] + \\ + \Delta\Delta H_{ind} \end{aligned} \quad (1)$$

где $\Delta\Delta H_f^\circ(X_1 \dots X_n Z_1) = \Delta H_f^\circ(X_1 \dots X_n Z_1) - \Delta H_f^\circ(H_1 \dots H_n Z_1)$
 $\Delta\Delta H_f^\circ(Me_1 \dots Me_n Z_1) = \Delta H_f^\circ(Me_1 \dots Me_n Z_1) - \Delta H_f^\circ(H_1 \dots H_n Z_1)$;

$a_0 = \Delta H_X - a_1 \Delta H_f^\circ(CH_4)$ и $a_1 = \psi_X / \psi_{CH_3}$; под $f_{Z_1}(X_1, \dots, X_n)$ и $f_{Z_1}(Me_1, \dots, Me_n)$ объединены члены, учитывающие вклады двойных, тройных, ... и n-кратных взаимодействий заместителей через мостик Z_1 .

Обращая внимание на то, что a_0 и a_1 есть параметры корреляций³ между величинами $\Delta\Delta H_f^\circ(R_1X)$ и $\Delta\Delta H_f^\circ(R_1Me)$ и предполагая, что $f_{Z_1}(X_1, \dots, X_n) / f_{Z_1}(Me_1, \dots, Me_n) \simeq a_1$ (2) приходим к уравнению

$$\begin{aligned} \Delta\Delta H_f^\circ(X_1 \dots X_n Z_1) = na_0 + a_1 \Delta\Delta H_f^\circ(Me_1 \dots Me_n Z_1) + \\ + \Delta\Delta H_{ind} \end{aligned} \quad (3)$$

Следует заметить, что для предположения (2) нет никаких оснований, поэтому косвенным указанием на его непротиворечие экспериментальным данным может быть лишь применимость уравнения²

$$\Delta\Delta H_{ind} = \alpha \sum_{i \neq j} \sum (Z_C^{\#})_{ij} 6_j^{\#} 6_j^{\#} \quad (4)$$

к полученным в рамках уравнения (3) величинам составляющей $\Delta\Delta H_{ind}$.

Справедливость уравнения (1) и правомочность допущения (2) могут быть проверены на таких полизамещенных производных алканов, для которых вклад $\Delta\Delta H_{ind} \simeq 0$. В этом случае уравнение (1) при условии (2) должно принять вид:

$$\Delta\Delta H_f^\circ(X_1 \dots X_n Z_1) = na_0 + a_1 \Delta\Delta H_f^\circ(Me_1 \dots Me_n Z_1) \quad (5)$$

В табл. I представлены результаты корреляции по уравнению

(5) величин $\Delta H_f^\circ(298^\circ\text{K}, \text{г})$ 12 моно- и 1,2-диаминаов* и 16 моно- и дитиолалканов**. Для сравнения в таблице приведены также параметры a_0 и a_1 корреляций³ для моноалкиламинов и монотиолалканов. Анализ табл. I свидетельствует о правомочности допущения (2) и уравнения (5). Следовательно, последнее уравнение можно применять при корреляциях (расчете) величин ΔH_f° полизамещенных производных алканов, для которых вклад $\Delta\Delta H_{\text{ind}} \approx 0$ (либо из-за значительных расстояний между функциональными группами, либо из-за слабых электроотрицательных свойств последних).

Таблица I

Параметры уравнения (5) для моно- и диаминов и моно- и дитиолов (газообразное состояние, 298°K)

X	a_0	a_1	r	s_0	a_0^a	a_1^a
SH	-0.12 ± 0.22	1.25 ± 0.03	0.994	0.32	-0.40 ± 0.16	1.18 ± 0.03
NH ₂	16.40 ± 0.92	1.73 ± 0.16	0.989	0.80	16.43 ± 0.48	1.65 ± 0.08

a^a значения, найденные в работе³.

В рамках схемы (3) вклад индукционного взаимодействия в величины ΔH_f° полизамещенных производных алканов определяется как разность

$$\Delta\Delta H_{\text{ind}} = \Delta\Delta H_f^\circ(X_1 \dots X_n Z_1) - na_0 - a_1 \Delta\Delta H^\circ(\text{Me}_1 \dots \text{Me}_n Z_1) \quad (6)$$

Это уравнение использовано нами для выделения составляющей

* Величины $\Delta H_f^\circ(\text{г})$ диаминов заимствованы из⁴; $\sigma_{\text{NH}}^* = 0.72^{\text{I}}$. Следовательно, при $Z_{\text{C}}^{\text{II}} = 0.388$ и $\alpha^{\text{II}} = 2.50^2$
 $\Delta\Delta H_{\text{ind}} \approx 0.2$ ккал/моль ≈ 0 . Величины ΔH_f° алкиламинов и алканов взяты из⁵⁻⁷.

** Дитиолалканы строения HS(CH₂)_kSH, где k = 2, 3, 4 и 5. Величины ΔH_f° этих соединений взяты из⁸ и пересчитаны нами относительно S₂(г); ΔH_f° монотиолалканов — из компиляции в⁵.

$\Delta\Delta H_{ind}$ из величин $\Delta H_f^\circ(298^\circ K, g)$ полинитро- и полихлоралканов. Полученные значения $\Delta\Delta H_{ind}$ обработаны в рамках уравнения (4), принимая (см.²) $z_C^* = 0.388$ для полинитро- и $z_C^* = 0.271$ для полихлоралканов. Результаты корреляции сведены в табл.2.

Таблица 2

Результаты корреляции^a по уравнению (4) вкладов $\Delta\Delta H_{ind}$ (ккал/моль), выделенных из величин $\Delta H_f^\circ(298^\circ K, g)$ полинитро- и полихлоралканов по схеме (6)

соединения	b_0	$b_1 = \alpha^*$	n	R	S_0
полинитро-алканы	0.24 ± 0.63	2.05 ± 0.03	22 ⁰	0.9971	1.97
полихлор-алканы	0.77 ± 0.47	2.09 ± 0.09	13 ^B	0.9896	1.25

^aУравнение (4) применено в форме $\Delta\Delta H_{ind} = b_0 + b_1 x'$, где $b_0 = 0$, $b_1 = \alpha^*$ и $x' = \sum \sum (z_C^*)^{n_i} 1616j$. Значения α^* заместителей NO_2 и Cl взяты из¹.

⁰Соединение $X_3CC(CH_3)_2CH_2CX_2CH_3$ исключено из-за отсутствия значения ΔH_f° для метилзамещенного алкана; точка для $(CH_3)_2CXCX_2C_2H_5$ исключена из-за превышающего допустимое отклонения. ^BИз-за превышающего допустимое отклонения исключена точка для X_2HCSCX_2 .

Из анализа таблицы очевидно, что схема (6) дает вклады $\Delta\Delta H_{ind}$, количественно описываемые моделью (4). Полученные при этом значения α^* для полинитро- и полихлоралканов одинаковы при различных значениях фактора z_C^* и приближаются к полученным из составляющих $\Delta\Delta H_{ind}$, вычисленных² в рамках метода¹⁰, будучи при этом существенно ниже оценок α^* , вычисленных в рамках развитой в работе²

^aЭнтальпии образования взяты из компиляции в². Значения a_0 и a_1 для NO_2 и Cl вычислены из значений констант ΔH_X и $^1\phi_X$, найденных в^{5,9} без учета точки для HX .

схемы выделения вклада $\Delta\Delta_{ind}H$. Использование схемы (6) для выделения вклада $\Delta\Delta_{ind}H$ из $\Delta H_f^\circ(1)$ полинитроалканов приводит к завышенному (по сравнению с приведенным в табл.2) значению α^* , а применение к полифторалканам дает (как и в работе²) значения $\Delta\Delta_{ind}H < 0$.

Л и т е р а т у р а

1. Пальм В.А., Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1967.
2. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц.способ.орг.соед., 10, 583 (1973).
3. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц.способ.орг.соед., 8, 845 (1971)
4. Good W.D., Noore R.T., J.Chem.Eng. Data, 15, 150 (1970).
5. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц.способ.орг.соед., 9, 469 (1972).
6. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Т., Химическая термодинамика органических соединений, "Мир", М., 1971.
7. Good W.D., J.Chem.Thermodyn., 2, 237 (1970).
8. Benson S.W., et.al., Chem. Rev., 69, 279 (1969).
9. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц.способ.орг.соед., 9, 847 (1972).
10. Лебедева Н.Д., Пальм В.А., Гутнер Н.М., Реакц.способ.орг.соед., 6, 84 (1969).

Application of PPL to Standard Thermodynamical
Characteristics of Organic Compounds. 11. One
of the Calculation Schemes for Polysubstitution
Derivatives of Alkanes

B.I. Istomin, and V.A. Palm

Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

Received October 29, 1973

S u m m a r y

An equation (Eq.(3) in the Russian text) was derived to relate with each other the ΔH_F^0 values for the compounds $X_1 \dots X_n Z_i$ and $Me_1 \dots Me_n Z_i$ in which X denotes the functional group and Me is the methyl group in the equivalent position of X, and Z is the n-valence bridge.

The precondition (2) for Eq.(3) was proved by good correlations (see Table 1) in the form of Eq.(5) for mono- and diamines, as well as for calculating the ΔH_F^0 values for polysubstitution derivatives of alkanes for which $\Delta \Delta H_{ind} \approx 0$. Eq.(3) in the form of Eq.(6) was used to separate the term $\Delta \Delta H_{ind}$ from ΔH_F^0 for polynitro- and polychloroalkanes. The numerical value of $\Delta \Delta H_{ind}$ can be calculated (see Table 2) by Eq.(4).

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛ К СТАНДАРТНЫМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

12. Выделение из ΔH_f° вклада резонансного взаимодействия

Б.И.Истомин, В.А.Пальм

Тартуский государственный университет, лаборатория
химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст.ССР

Поступило 29 октября 1973 г.

В рамках принципа аддитивности влияния различных типов взаимодействий между структурными фрагментами молекул и на основе представления о Ψ -взаимодействии из величин $\Delta H_f^\circ(298^\circ\text{K}, \text{г})$ 44 соединений типа X_1Y_j выделены вклады резонансного взаимодействия Ψ_R между заместителями X_1 и Y_j . Между величинами $\Psi_R(\text{C}_6\text{H}_5-Y_j)$ и химическими сдвигами $\delta_{\text{P-Y}}^{\text{P-Y}}$ пара-замещенных фторбензолов $p-Y_j\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ найдена удовлетворительная линейная корреляция.

Допустим, в соединениях X_1Y_j между заместителями X_1 и Y_j , представляющими собой какие-то функциональные группы из числа рассмотренных в работах^{1,2}, наряду с другими возможными типами взаимодействий имеется Ψ -взаимодействие, описываемое найденными в^{1,2} значениями констант Ψ . При наличии между X_1 и Y_j резонансного взаимодействия вклад последнего в $\Delta H_f^\circ(298^\circ\text{K}, \text{г})$ в рамках принципа аддитивности³⁻⁶ может быть определен только как разность

$$\begin{aligned} \Psi_R = \Delta H_f^\circ(X_1Y_j) - \Delta\Delta H_{\text{add}} - \Delta\Delta H(\Psi) - \Delta\Delta H_{\text{ind}} = \\ = \Delta H_f^\circ(X_1Y_j) - \Delta H_f^\circ(X_1) - \Delta H_f^\circ(Y_j) - \Psi_X\Psi_Y - 2.48\delta_X^{\text{F}}\delta_Y^{\text{F}} \end{aligned} \quad (1)$$

Вычисленные* по этому уравнению вклады $\pi\pi$ - и $p\pi$ -сопряжения в величины $\Delta H_f^\circ(298^\circ K, g)$ 44 соединений типа X_1Y_j , а также вклады индукционного взаимодействия между X_1 и Y_j сведены в табл. I.

Резонансное взаимодействие должно стабилизировать соединение. Действительно, только для C_6H_5I , $CH_2=CHCl$ и $CH_2=CHBr$ $\Psi_R > 0$. Последнее можно объяснить ошибочностью значений теплот образования соответствующих соединений, если учесть возможную неопределенность (см. табл. I) экспериментальных значений $\Delta H_f^\circ(X_1Y_j)$. Обращает на себя внимание значительная резонансная стабилизация в гексадине-2,4, дипиане, циангалогенидах, муравьиной кислоте и ее амиде.

Из анализа вкладов** Ψ_R для наиболее представительной серии $C_6H_5Y_j$ очевидно, что энергия $\pi\pi$ -сопряжения в первом приближении не зависит от типа π -системы Y_j и составляет -1.5 ± 0.2 ккал/моль. Энергия $p\pi$ -сопряжения между C_6H_5 и $Y_j \neq SH, SCH_3, SC_2H_5$ больше энергии $\pi\pi$ -сопряжения и зависит от типа Y_j . Энергия сопряжения между двумя двойными связями также приближенно постоянна: -3.4 ± 0.4 ккал/моль.

Хим. сдвиги⁸ δ_F^{p-u} пара-замещенных фторбензолов зависят⁶ только от сопряжения заместителя Y_j с бензольным кольцом. Между величинами $\Psi_R(C_6H_5-Y_j)$ и δ_F^{p-u} должна существовать линейная корреляция, если они являются мерами одного и того же типа взаимодействия. Такая корреляция действительно существует (см. рис. I). Она распадается на две пересекаю-

Константы σ^ взяты из⁶. Для $X_1, Y_j \neq SH, NH_2$ использованы найденные^{1,2} без учета $R_1=N$ значения Ψ и $\Delta H_f^\circ(X_1$ или $Y_j)$; для C_6H_5 -значения Ψ и $\Delta H_f^\circ(C_6H_5)$, полученные с учетом только точек для толуола и первичных алкилбензолов.

**В предположении, что между C_6H_5 и Y_j кроме резонансного и индукционного взаимодействий имеется (вопреки²) только однородное Ψ -взаимодействие.

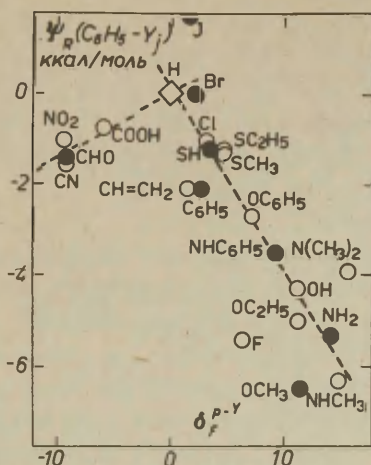


Рис. I Корреляция между вкладами сопряжения $\Psi_R(C_6H_5-Y_j)$ в $\Delta H_f^\circ(298^\circ K, g)$ соединений $C_6H_5Y_j$ и химическими сдвигами δ_F^{P-Y} пара-замещенных фторбензолов $p-Y_jC_6H_4F$ (● - средние значения, см. табл. I)

щиеся в точке (0; 0), т.е. при $Y_j = H$, прямые для заместителей $-R$ и $+R$ типов соответственно. Учитывая возможную неопределенность^{*} величин $\Delta H_f^\circ(C_6H_5Y_j)$, эту корреляцию следует признать удовлетворительной.

Вклады сопряжения являются суммарными величинами^{5,6,10-12}. Так, например,

$$\Psi_R(C_6H_5Y_j) = \rho_\Psi \sigma_\Psi(Y_j) + \rho_R \sigma_R(Y_j) \quad (2)$$

где σ_Ψ и σ_R - постоянные, характеризующие способность заместителей Y_j к неполярному и полярному сопряжению;

ρ_Ψ и ρ_R - соответствующие факторы чувствительности. С учетом закономерностей, известных^{5,6,10-12} для неполярного

^{*} Кроме того, значения ρ_F и $\Delta H_f^\circ(F)$ статистически ненадежны; а при вычислении⁹ значений $\rho(ONCH_3)$ и $\Delta H_f^\circ(ONCH_3)$ использовано произвольное допущение.

сопряжения, из рис. I следует, что величины $\Psi_R(C_6H_5-Y_j)$ определяются составляющей полярного сопряжения. Отклонения в сторону стабилизации точек для $Y_j = C_6H_5$ и $CH=CH_2$ обусловлены вкладом неполярного сопряжения в ΔH_f^0 стирола и бифенила. Отметим еще наличие симбатности между величинами $\Psi_R(C_6H_5Y_j) + \Delta H_{ind}$ и константами^{7,13-16} σ_p или $\sigma_p^+(C_6H_5)$ заместителей Y_j .

Оценки энергий сопряжения как отклонений экспериментальных значений $\Delta H_f^0(H_a^0)$ от рассчитанных по каким-либо аддитивным схемам производилась многими авторами, например, см. 17-27. Подобные оценки ошибочны^{5,6}, т.к. предполагают резонансное взаимодействие единственной причиной указанных отклонений. В работе⁹ показано, что энтальпии образования полифункциональных соединений содержат значительные индукционные составляющие. Из табл. I очевидно, что для серии $C_6H_5Y_j$ индукционный вклад варьирует от 1 до 5 ккал/моль и сравним с резонансным вкладом. Для бутадиена-1,3 индукционный вклад составляет 0.9 ккал/моль, а для дициана достигает 26 (!) ккал/моль.

Свободные от вкладов индукционного взаимодействия энергии сопряжения вычислены в работах^{28,29} в рамках усовершенствованного метода³⁰ групповых вкладов. При этом из серии $C_6H_5Y_j$ близкие к вычисленным здесь значения Ψ_R получены для $Y_j = OH, OCH_3, NNNH_2$ и NO_2 . Для $Y_j = OH, COOH$ и SH оценки²⁹ Ψ_R значительно превышают полученные нами. Однако корреляция между вкладами Ψ_R из²⁹ и хим. сдвигами⁸ δ_F^H отсутствует. Это подтверждает вывод⁹ о том, что метод³⁰ расчета ΔH_f^0 является более грубым по сравнению с Ψ -схемой.

В работе³¹ из тепловых эффектов реакций комплексобразования для некоторых монозамещенных бензолов вычислены отличающиеся от найденных здесь энергии $\pi\pi$ -сопряжения. Однако оценки³¹ энергий $\pi\pi$ -сопряжения содержат индукционные составляющие, т.к. индукционным взаимодействием между заместителями в указанной работе пренебрегается.

Таблица I

Энтальпии образования ΔH_f° (298°K, g) некоторых соединений $X_i - Y_j$ и вклады индукционного $\Delta\Delta H_{ind}$ (ккал/моль) и резонансного ψ_R (ккал/моль) взаимодействий между заместителями X_1 и Y_1

$X_1 - Y_j$	ΔH_f° ккал/моль	n^σ	ссылки $\Delta\Delta H_{ind}$		ψ_R
I	2	3	4	5	6
$C_6H_5-NH_2$	19.0 ± 0.3 20.8 ± 0.0^r	1 2	29	1.1	-6.2 -4.4 -5.3 ± 0.9
$C_6H_5-NHCH_3$	21.6	1	32	1.6	-6.3 ^д
$C_6H_5-N(CH_3)_2$	22.8	1	32	1.1 ^е	-3.9 ^д
$C_6H_5-NHC_6H_5$	49.9	1	33	1.1	-3.3 ^е -3.7 ^ж -3.5 ± 0.4
C_6H_5-OH	-22.9 ± 0.3	3	34-37	2.0	-4.3
$C_6H_5-OCH_3$	-19.6 ± 0.3 -18.0	1 1	29 38	2.6	-7.3 ^{з, л} -5.7 ^{з, л} -6.5 ± 0.8
$C_6H_5-OC_2H_5$	-25.4	1	38	2.1	-5.0 ^з
$C_6H_5-OC_6H_5$	11.2			3.4	-2.7 ^з
C_6H_5-SH	11.2 15.4 6.7	1 1 1	39 37 40	2.3	-1.0 +3.2 -5.7 -1.2 ± 2.3
$C_6H_5-SCH_3$	8.3	1	41	2.2	-1.3 ^д
$C_6H_5-SC_2H_5$	3.2	1	41	2.2	-1.2 ^н
$C_6H_5-NHNH_2$	48.4 ± 0.3	1	29	1.0	-6.5 ^к

1	2	3	4	5	6
$C_6H_5-C_6H_5$	41.3 43.5	1 1	42 43	1.0	-3.2 -1.0 -2.1 ± 1.1
C_6H_5-CHO	-6.0 -8.0 ± 0.4	1 1	44 29	3.2	-0.4 -2.4 -1.4 ± 1.0
C_6H_5-COOH	-70.1 ± 0.2	1	45	2.7	-0.7
$C_6H_5-OH=CH_2$	35.2	1	46	0.9	-2.1
$C_6H_5-NO_2$	15.4 ± 0.5	2	47, 48	5.4	-1.0
C_6H_5-CN	51.9 ± 0.6	2	45, 49	5.0	-1.5
C_6H_5-Cl	12.4 ± 0.2	2	50, 51	4.1	-1.0
C_6H_5-Br	21.6 27.2 25.1	1 1 1	52 53 54	4.0	-2.9 2.7 0.6 0.1 ± 1.6
C_6H_5I	40.5 38.8	1 1	55 56	3.4	2.6 0.9 1.8 ± 0.9
C_6H_5-F	-27.0	1	57	4.8	-5.4
$CH_2=CH-CH=CH_2$	26.3	1	46	0.9	-4.1
trans- $CH_2=CH-CH=CHCH_3$	18.5 ± 0.3	3	46, 58, 59	0.5	-4.3^3
trans- $HC \equiv C-$ $-CH=CHCH_3$	60.9	1	60	1.4	-2.4^3
$CH_3C \equiv C-C \equiv CCH_3$	79.0	1	61	4.2	-15.4^3
$CH_2=CH-OC_2H_5$	-33.5 ± 0.2	1	62	2.1	-7.6

1	2	3	4	5	6
trans- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	-25.5	1	63	1.7	-4.6 ³
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-\text{OCH}_3$	4.9	1	28	5.4	-7.8 ³
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	8.5 ± 0.5	4	64-67	3.9	1.2
$\text{CH}_2=\text{OH}-\text{Br}$	18.7	1	68	3.8	0.2
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{F}$	-32.4 ± 0.4	1	69	4.5	-5.0
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	45.6	1	37	4.8	-1.4
	43.8 ± 0.2	2	70,71		-3.2. -2.3 ± 0.9
trans- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$	33.6	1	72	2.7	-4.3
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	-81.2 ^M	1		2.5	-5.0
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	-35.7 ^H	1		5.6	-2.3
$\text{Br}-\text{CN}$	44.5	1	73	21.2	-9.7
	43.3	1	74		-10.9
	56.1	1	75		-10.3 ± 0.6 1.9
$\text{Cl}-\text{CN}$	32.2 ± 0.6	4	37,73, 74,76	21.6	-10.6
$\text{I}-\text{CH}$	38.3	1	75	17.9	-22.3
	53.2 ± 1.0	2	73,74		- 7.4
$\text{NC}-\text{CN}$	73.8	1	74	26.2	-11.4
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NO}_2$	-1.2 ± 0.3	1	77	5.4	-4.4 ^{II}
$\text{HCO}-\text{OH}$	-90.3 ± 0.2	3	73,78, 79	6.7	-29.5
$\text{OHC}-\text{CHO}$	-50.7 ± 0.2	1	80	10.6	-1.4
$\text{HCO}-\text{NH}_2$	-44.5	1	81	3.7	-21.4

^aДля усредненных нами значений ΔH_f° приведены ошибки отдельного измерения⁸², для литерат. значений - соотв. интервалы неопределенности. ^bЧисло экспериментальных значений ΔH_f° , из которых нами вычислено приведенное во втором столбце среднее значение; если $n = 1$, дано значение из указанного источника. ^bДля среднего значения приведена ошибка среднего арифметического^г. Вычислено из среднего^{83,84} значения $\Delta H_f^\circ(1)$ и ΔH_v° ⁸⁵. ^дКонстанты ψ_X и $\Delta H_f^\circ(X)$ вычислялись аналогично константам ψ_R (см.⁸⁶). Например, $\Delta H_f^\circ(\text{SCH}_3) = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{SH})$ и $\psi(\text{SCH}_3) = [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{SCH}_3) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{SH}) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4)] / \psi(\text{CH}_3)$.

^eзначение $\sigma^*(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ оценено как $\sigma^* = 6.25 \text{ эВ}$. Величина σ_I взята из⁷. ^еИз $\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = -19.0$ ккал/моль. ^зИз $\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = -20.8$ ккал/моль. ^з $\psi(X)$ и ΔH_f° определены аналогично^(а). ^нВычислено из $\Delta H_f^\circ(1)$ ⁸⁷ и оцененному по Клагесу значению ΔH_v° ; t_{boil} из⁸⁸. ^й $\sigma^*(\text{SC}_2\text{H}_5)$ оценена экстраполяцией зависимости $\sigma^*(\text{SR}_1)$ от $\sigma^*(\text{R}_1)$; ^к $\psi(\text{NHNH}_2) = 4.56$ и $\Delta H_f^\circ(\text{NHNH}_2) = 22.8$ ккал/моль. Вычислено из параметров корреляции⁸⁹ $\Delta H_f^\circ(g)$ алкилгидразинов; константа $\psi(\text{OSCH}_3)$ определена в предположении (см.⁹), что точка для CH_3OH отклоняется от корреляции $\Delta H_f^\circ(\text{R}_1\text{OSCH}_3) = f(\psi_R)$ на ту же величину $+ 4.7$ ккал/моль, что и точка для H_2O от корреляции¹.

$\Delta H_f^\circ(\text{R}_1\text{OH}) = f(\psi_R)$. Соответственно $\Delta H_f^\circ(\text{OSCH}_3) = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - 4.7$. ^мВычислено из $\Delta H_f^\circ(1)$ ⁶⁰ и оцененного по Клагесу значения ΔH_v° ; t_b из⁸⁸. Вычислено из $\Delta H_f^\circ(1)$ ⁴⁵ и оцененного по Клагесу значения ΔH_v° ; t_b из⁸⁸.

Л и т е р а т у р а

1. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц. способн. орг. соед., 9, 469 (1972).
2. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц. способн. орг. соед., 9, 847 (1972).
3. Taft R.W., J.Am.Chem.Soc., 74, 3120 (1952)
4. Taft R.W., J.Am.Chem.Soc., 75, 4538 (1953)
5. Тафт Р. гл.13 в кн. Пространственные эффекты в органической химии, под ред. Ньюмена М.С., ИЛ., М., 1960

6. Пальм В.А., Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1967.
7. Справочник химика, т.3, Госхимиздат, М.-Л., 1965
8. Taft R.W., Price E., Fox I.R., Lewis I.C., Andersen K.K., Davis D.T., J.Am.Chem.Soc., 85, 3146 (1963)
9. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц. способн. орг. соед., Ю, 583 (1973)
10. Taft R.W., Lewis I.C., Tetrahedron, 5, 210 (1959)
11. Kreevoy M.M., J.Am.Chem.Soc., 31, 1608 (1959)
12. Kreevoy M.M., Tetrahedron, 5, 233 (1959)
13. Taft R.W., Ehrenson S., Lewis I.C., Glick R.E., J.Am.Chem.Soc., 81, 5352 (1952)
14. Taft R.W., Lewis I.C., J.Am.Chem.Soc., 81, 5343 (1959)
15. Taft R.W., J.Phys.Chem., 64, 1805 (1960)
16. Маремьяз В.М., Пальм В.А., Реакц. способн. орг. соед., I, 85 (1964)
17. Бенсон С., Термохимическая кинетика, "Мир", М., 1971
18. Дьюар М., Сверхсопряжение, "Мир", М., 1965
19. Cox J.D., Tetrahedron, 18, 1337 (1962); 19, 1175 (1963)
20. Dewar M.J.S., Schmeising H.N., Tetrahedron, 5, 166 (1959); II, 96 (1960)
21. Полинг Л., Природа химической связи, Госхимиздат, М., 1947
22. Уэланд Дж., Теория резонанса и ее применение в органической химии, ИЛ., 1948,
23. Wheland G.W., Resonance in Organic Chemistry, N.Y., 1965
24. Сыркин Я.К., Дяткина М.Е., Химическая связь и строение молекул, ГИТИХЛ., М.-Л., 1946.
25. Cass R.C., Fletcher S.E., Mortimer G.T., Springall H.D., White T.R., J.Chem.Soc., 1406 (1958)
26. Mackle H., Mayrick R.G., Trans. Faraday Soc., 58, 238 (1962)
27. Franklin J.L., J.Am.Chem.Soc., 72, 4278 (1950)
28. Лебедева Н.Д., Катин Ю.А., Деп. ВИНТИ № 3979-72; ЖФХ, 40, 1061 (1972)
29. Лебедева Н.Д., Катин Ю.А., Деп. ВИНТИ № 4373-72 ЖФХ, 46, 1888 (1972)

30. Лебедева Н.Д., Пальм В.А., Гутнер Н.М., Реакц. способн. орг.соед., 6, 84 (1969)
31. Romm I.P., Guryanova E.N., Koosheshkov K.A., Tetrahedron, 25, 2455 (1969)
32. Kerr J.A., Sekhar R.C., Trotman-Dickerson A.F., J.Chem.Soc., 3217 (1963)
33. Cole L., Gilbert E.C., J.Am.Chem.Soc., 79, 5426 (1951)
34. Andon R.J.H., Biddiscombe D.P., Cox J.D., Handley R., Harrop D., Herrington E.F.G., Martin J.F., J.Chem.Soc., 5246 (1960)
35. Green J.H.S., J.Chem.Soc., 2236 (1961)
36. Cox J.D., Proc.of the Symp.on Thermodyn., 1959, L., Butterworth, p.125 (1961)
37. Лавров Н.В., Коробов В.В., Филиппова В.И., Термодинамика реакций гизификации и синтеза из газов, "Наука", М., 1960
38. Badoche M., Bull.Soc.chim., France, 8, 212 (1941)
39. Scott D.W., McCullough J.P., Hubbard W.N., Messerly J.F., Hossenlopp J.A., Frow F.R., Waddington G., J.Am.Chem.Soc., 78, 5463 (1956)
40. Mackle H., McClean R.T.B., Trans.Faraday Soc., 58, 895 (1962)
41. Mackle H., Mayrick R.G., Trans.Faraday Soc., 58, 33 (1962)
42. Коробов В.В., Фрост А.В., Свободная энергия органических соединений, изд. ВХО им. Менделеева, М., 1949
43. Coleman D.J., Pilcher G., Trans.Faraday Soc., 62, 821 (1966)
44. Gray P., Williams A., Chem.Rev., 59, 239 (1959)
45. Cox J.D., Pilcher G., Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, L., 1970
46. Rossini F.D., Pitzer K.S., Arnett R.L., Braun R.M., Pimental G.C., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, 1953
47. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А., Кнобель Ю.К., Термодинамика нитросоединений, "Наука", М. 1970

48. Лебедева Н.Д., Катин Ю.А., Ахмедова Г.Я., Докл.ВИНТИ
№ 2945-71; ИЖХ, 45, 2103 (1971)
49. Evans F.W., Skinner H.A., Trans.Paraday Soc., 55,
255 (1959)
50. Hubbard W.N., Knowlton J.W., Huffman H.M., J.Phys.
Chem., 58, 396 (1954)
51. Rathjens G.W., Freeman N.K., Gwinn W.P., Pitzer K.S.,
J.Am.Chem.Soc., 75, 5634 (1953)
52. Whiffen D.H., J.Chem.Soc., 1350 (1956)
53. Hartley K., Pritchard H.O., Skinner H.A., Trans. Para-
day Soc., 47, 254 (1951)
54. Kobe K.A., Harrison R.H., Petrol.Refiner., 30,
151 (1951)
55. Smith L., Acta Chem. Scand., 10, 884 (1956)
56. Kogerman P.N., Sitzbar.Naturforsch.-Ges., Univ.Tartu,
41, (3-4), 62 (1934)
57. Колесов В.П., в кн.: Современные проблемы физической
химии, т.6, МГУ, М., 1972
58. Kilpatrick J.E., Beckett C.W., Prosen E.J., Pitzer K.S.,
Roesini F.D., J.Res.NBS, 42, 225 (1949)
59. Fraser F.M., Prosen E.J., J.Res.NBS, 54, 143 (1955)
60. Skinner H.A., Sneleon A., Trans.Paraday Soc., 55,
404 (1959)
61. Kharasch M.S., J.Res.NBS, 2, 359 (1929)
62. Pilcher G., Skinner H.A., Pell A.S., Pope A.E.,
Trans.Paraday Soc., 52, 316 (1963)
63. Dolliver M.A., Gresham T.L., Kistiakowsky G.B., Smith
E.A., Vaughan W.E., J.Am.Chem.Soc., 60, 440 (1938)
64. Термические константы индивидуальных веществ, над.2-ое,
под редакцией Глушко В.П. и др. Изд. АН СССР,
М., 1962
65. Lacher J.R., Emery E., Bohmfalk E., Park J.D., J.Phys.
Chem., 60, 492 (1956)
66. Banerjee S.C., Doraiswamy L.K., Brit.Chem.Eng.,
2, 311 (1964)

67. Lacher J.R., Gottlieb H.B., Park J.D., Trane. Faraday Soc., 58, 2348 (1962)
68. Lacher J.R., Kianpour A., Montgomery P., Knedler H., Park J.D., J.Phys.Chem., 61, 1125 (1957)
69. Колесов В.П., Пашина Т.С., ЖФХ, 44, 1101 (1970)
70. Halverson F., Stamm R.F., Whalen J.J., J.Chem. Phys., 16, 808 (1948)
71. Davis H.S., Wiedemen O.F., Ind.Eng.Chem., 37, 482 (1945)
72. Koniček J., Prohažka M., Krešťanova V., Smíšek M., Coll. Czech. Chem.Commun., 34, 2249 (1969)
73. Wagman D.D., Evans W.H., Halow J., Parker V.B., Bailey S.M., Schumm R.H., Selected Values of Chem. Thermodynamic Properties, NBS Techn. Note 270-1, Washington, D.C., 1965
74. JANAF Thermochemical Tables, Midland, 1965
75. Lord G., Woolf A.A., J.Chem.Soc., 2927 (1962)
76. McBride J., Heimel A., Ehlers J.G., Gordon S., Thermodynamic Properties to 6000°K for 210 Substances Involving the First 18 Elements, NASASP-3001, Washington, D.C., 1963
77. Матюшин Ю.Н., Вьюнова И.Б., Пепекин В.И., Аппин А.Я., Изв.АН СССР, сер.хим., 2443 (1971)
78. Green J.H.S., J.Chem.Soc., 2241 (1961)
79. Waring W., Chem.Rev., 51, 171 (1952)
80. Fletcher R.A., Pilcher G., Trans.Faraday Soc., 66, 794 (1970)
81. Benson S.W., et.al., Chem.Rev., 69, 279 (1969)
82. Руминский Л.З., Математическая обработка результатов эксперимента, : "Наука", М., 1971
83. Hattcn W.E., Hildenbrand D.L., Sinke G.C., Stull D.R., J.Chem.Eng.Data, 7, 229 (1962)
84. Hough E.W., Mason D.M., Sage B.H., J.Am.Chem.Soc., 72 5775 (1950)
85. Kusano K., Wadsö I., Acta Chem.Scand., 25, 219 (1971)
86. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц.способ.орг.соед., 9, 433 (1972)

87. Furukawa G.T., Ginninga D.C., McCoakey R.E., Nelson R.A.,
J.Res.NBS, 46, 195 (1951)
88. Handbook of Chemistry and Physics, vol.1,2, 37th edn.,
Chem.Rubber Publ.Co., Cleveland, Ohio, 1956
89. Истомин Б.И., Палыи В.А., Реакц.способн.орг.соед.,
10, 537 (1973)

Application of PPL to Standard Thermodynamical
Characteristics of Organic Compounds. 12. Sepa-
ration of the Resonance Interaction Term from ΔH_f°

B.I. Istomin, and V.A. Palm

Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.P.

Received October 29, 1973

S u m m a r y

On the basis of the additivity principle for various interactions between the molecule fragments and on that of the Ψ -interaction conception the term Ψ_R , which is free from the inductive contribution and refers to the resonance interaction only between the substituents X_1 and Y_j in a compound $X_1 Y_j$, was separated from the quantity $\Delta H_f^\circ(298^\circ K, g)$ for 44 compounds (see Table 1 in the Russian text). A satisfactory correlation between the $\Psi_R(C_6H_5-Y_j)$ - values and the chemical shifts, \int_F^{P-Y} , for para-substituted fluorobenzenes, $p-Y_j C_6H_4F$, was found (see Fig.1).

As one can see from Table 1 any estimation of the resonance term in the formation enthalpy without preceeding separation the inductive contribution turns out to be erroneous: e.g. for the series of $C_6H_5Y_j$ the value of the inductive term falls in the range of 1 to 5 kcal/mol and is comparable with that of the resonance term; for butadiene-1,3 $\Delta H_{ind} = 0.9$ kcal/mol, and for dicyanogen even ≈ 26 kcal/mol (!!!)

ПРИМЕНЕНИЕ ППД К СТАНДАРТНЫМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ
ХАРАКТЕРИСТИКАМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

13. Энтальпии образования соединений RX_j

Б.И.Истомин, В.А.Пальм

Тартуский государственный университет, лаборатория
химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст.ССР

Поступило 29 октября 1973 г.

В рамках ППД и представления о Ψ -взаимодействии выведено линейное уравнение для энтальпий образования соединений RX_j , где R - какой-либо закрепленный алкильный заместитель, а X_j - одновалентная функциональная группа, CH_3 или H . Уравнение проверено на величинах $\Delta H_f^\circ(298^\circ K, g)$ 17 соединений CH_3X_j .

В рамках применимости ППД и представления о Ψ -взаимодействии величины $\Delta H_f^\circ(298^\circ K, g)$ соединений RX_j , где R - какой-либо закрепленный алкильный заместитель, а X_j - варьируемая одновалентная функциональная группа (из числа ранее рассмотренных¹⁻³), CH_3 , или H , должны количественно описываться уравнением

$$\Delta H_f^\circ(RX_j) = \Delta H_f^\circ(X_j) + \Delta H_f^\circ(RH) + \Psi_R \Psi_X \quad (1)$$

где $\Delta H_f^\circ(X_j)$ - аддитивный вклад группы X_j , в общем случае отличный (см.^{2,3}) от величины $\Delta H_f^\circ(HX)$.

Для практических корреляций уравнение (1) удобно применять в форме

$$\Delta \Delta H_f^\circ(RX_j) = \Delta H_f^\circ(RX_j) - \Delta H_f^\circ(X_j) = a_0 + a_1 \Psi_X \quad (2)$$

где $a_0 = \Delta H_f^\circ(RH)$ и $a_1 = \Psi_R$ ^{2,3}

Используя ранее найденные значения параметров $\Delta H_f^\circ(X)$ и Ψ_X для различных заместителей X , уравне-

ние (2) проверено на величинах[‡] $\Delta H_f^\circ(298^\circ\text{K}, \text{г})$ 17 соединений CH_3X_j . Получена корреляция (см. рис. I):

$$\Delta\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{X}_j) = (-17.81 \pm 0.24) + (3.96 \pm 0.05) \varphi_{\text{X}} \quad (3)$$

$$r = 0.9999$$

$$S_0 = 0.36 \text{ ккал/моль}$$

Обращает внимание малая величина эмпирического стандарта корреляции в целом и высокая точность соблюдения^{‡‡} равенств $a_0 = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4)$ и $a_1 = \varphi_{\text{CH}_3}$.

Корреляции типа (2) могут использоваться в практических расчетах и при анализе взаимной согласованности теплот образования различных классов соединений.

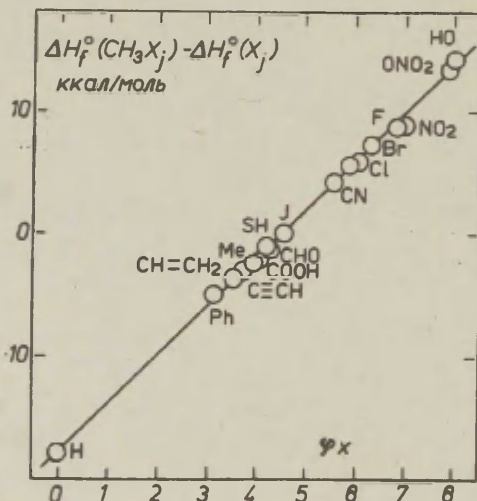


Рис. I Корреляция величин $\Delta\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{X}_j)$ от констант φ для заместителей X_j (газообразное состояние, 298°K)

[‡]Значения $\Delta H_f^\circ(298^\circ\text{K}, \text{г})$ взяты из компиляций в работах^{2,3}

^{‡‡}Рекомендованное значение $\Delta H_f^\circ(298^\circ\text{K}, \text{г})$ для метана составляет⁴ -17.84 ккал/моль, а $\varphi_{\text{CH}_3} = 3.94$, см⁵.

Л и т е р а т у р а

1. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц.способ.орг.соед.,
8, 845 (1971)
2. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц. способ. орг. соедин.,
9, 469 (1972)
3. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц. способ.орг. соедин.,
9, 847 (1972)
4. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г., Химическая термодина-
мика органических соединений, "Мир", М., 1971
5. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц.способ. орг. соедин.,
9, 433 (1972)

Application of PPL to Standard Thermodynamical
Characteristics of Organic Compounds. 13. For-
mation Enthalpies for Compounds RX_j

B.I. Istomin, and V.A. Palm

Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

Received October 29, 1973

S u m m a r y

On the basis of PPL and the ψ -interaction conception linear relationships (see Eqs.(1) and (2) in the Russian text) for the formation enthalpies for the compounds RX_j , in which R denotes a constant substituent, X_j is a mono-valent functional group (for some of them studied earlier see Parts 1,3, and 4), CH_3 , or H, were established.

Eq.(2) was checked calculating the $\Delta H_f^\circ(298^\circ K, g)$ values for 17 compounds, CH_3X_j . A linear correlation (Eq.(31) was deduced. Little correlation errors and high accuracy in the equalities required by PPL, $a_0 = \Delta H_f^\circ(CH_4)$ and $a_1 = \psi_{CH_3}$, were the outstanding features

ФУНКЦИИ КИСЛОТНОСТИ И СОЛЬВАТАЦИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В.А.Пальм, Ю.Л.Халдна, И.А.Коппель

Тартуский госуниверситет, лаборатория химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 30 октября 1973 г.

В рамках формального расчета сольватационных эффектов рассмотрено влияние сольватационных взаимодействий на функции кислотности в системах вода - сильная кислота. Осуществлена количественная корреляция разностей функций кислотности водных серных и хлорной кислот параметрами сольватирующей способности этих систем. Ввиду особенностей изучаемых бинарных растворов не представляется возможным раскрыть физическую сущность полученных взаимосвязей.

Для систем, состоящих из воды и сильной кислоты (H_2SO_4 , HClO_4 и т.д.) известен ряд функций кислотности нолевого типа зарядности (для обзора см. работы¹⁻⁴):

$$H_1 = -\log a_{\text{H}^+} - \log(f_{\text{B}_1^{\text{Z}}} / f_{\text{B}_1\text{H}^{\text{Z}+1}}) \quad (1)$$

Все они получены, применяя одну и ту же методичку Гамметта³, но с использованием разных рядов индикаторов. Поэтому с формальной точки зрения ни одной из них не может быть отдано предпочтение в качестве более истинной меры термодинамической активности протона в сильнокислых средах. В то же время численные значения разных функций кислотности существенно различаются (см. рис. 1 и 2).

Бойдом^{2,5} предложен эмпирический путь учета изменений коэффициентов активности f_{B} и $f_{\text{BH}^+} / f_{\text{Et}_4\text{N}^+}$ на значе-

ния соответствующих функций кислотности (Et_4N^+ - ион тетраэтиламмония). Этим методом сделана попытка воссоздать единую для всех слабых оснований шкалу кислотности^{6,7} (применяя шкалу кислотности $-\log(a_{\text{H}^+}/f_{\text{Et}_4\text{N}^+})$ конкретным слабым основаниям, следует, конечно, учитывать соответствующие коэффициенты активности f_{B} и $f_{\text{BH}^+}/f_{\text{Et}_4\text{N}^+}$).

Концепция о функции кислотности (I) основывается на предположении, что протонирование изучаемых слабых оснований может быть описано схемой Бренстеда. Формально это допустимо, несмотря на конкретную природу процессов образования протонированной формы: разным небренстедевским схемам протонирования использованных индикаторов соответствуют разные зависимости отношения $\psi = f_{\text{B}_1}^z/f_{\text{B}_1}\text{H}^{z+1}$

от состава среды. Это замечание приобретает особое значение в связи с тем, что в работах⁸⁻¹¹ высказаны соображения, свидетельствующие о протонировании некоторых рядов индикаторов не по бренстедевской схеме. Так, в случае индикаторов для измерения H_2O^3 применима т.н. дегидратационная схема образования протонированной формы⁸. С другой стороны, протонирование азуленов, использованных для измерения функции кислотности H_A , происходит^{9,10}, по всей вероятности, согласно схеме образования ионных пар (солеобразования)¹¹



Приведенное нами ниже рассмотрение не исходит из указанных и им подобных конкретных механизмов протонирования индикаторов. Рассмотрение вышеотмеченных механизмов протонирования как равновесий Бренстеда допустимо лишь тогда, когда выполняются определенные условия. Так, например, в случае образования ионных пар требуется, чтобы в рассматриваемых растворах отношение $[\text{BH}^+\text{A}^-]/[\text{BH}^+] = \text{const}$. В противном случае в выражении для $f_{\text{B}}/f_{\text{BH}^+}$ появляется сумма двух слагаемых, что превращает эту величину некоррелируемой в рамках ЛСЭ¹².

Однако упомянутые выше конкретные механизмы протонирования индикаторов являются еще предметом дискуссий. В связи с этим отмеченные ниже осложнения сознательно игнорируются и предпринимается попытка формального рассмотрения всех существующих функций кислотности с единой, брэнстедовской точки зрения, применяя общее уравнение для учета сольватационных взаимодействий^{13,14} к члену $-\log(f_{B_1^z}/f_{B_1}z+1)$ в уравнении (1).

Выражение для функции кислотности приобретает при этом следующий вид:

$$H_1 = -\log a_{H^+} + u_1 Y + p_1 P + e_1 E + b_1 V \quad (2)$$

где Y , P , E и V представляют собой, соответственно, параметры полярности, поляризуемости, обобщенных кислотности (электрофильности) и основности (нуклеофильности) рассматриваемых водных растворов кислот, u_1 , p_1 , e_1 и b_1 — разности соответствующих величин чувствительности к воздействию указанных типов сольватационных взаимодействий для коэффициентов активности протонированной и непротонированной форм индикаторов 1-го ряда (например $u_1 = u_{B_1} z + 1 - u_{B_1^z}$ и т.д.).

В рамках уравнения (2) соблюдение постулата Гаммета¹⁻⁴ для индикаторов рассматриваемого структурного ряда сводится к постоянству коэффициентов u_1 , p_1 , e_1 и b_1 в пределах этого ряда. Согласно такому подходу, различия в значениях u_1 , p_1 , e_1 и b_1 для разных рядов индикаторов являются причиной существования множества функций кислотности. Лишь при условии $u_1 = p_1 = e_1 = b_1 = 0$, либо же в случае полной взаимной компенсации последних четырех членов уравнения (2), функция кислотности $H_1 = -\log a_{H^+}$. При этом подразумевается, что протонизация всех рассматриваемых индикаторных веществ в сильнокислых средах протекает по классической схеме Брэнстеда^{1-4,15}.

Поскольку в разностях любых двух функций кислотности $H_1 - H_j$ величина $\log a_{H^+}$ сокращается

$$H_1 - H_j = uY + pP + eE + bV \quad (3)$$

(где $y=y_j$, $y=y_1-y_j$, $p=p_1-p_j$, $e=e_1-e_j$, $H_j(j \neq 1)$ обозначает любую другую функцию кислотности) то тем самым, в принципе, открывается путь проверки применимости уравнения (2) в случае разных функций H_1 .

По мнению многих авторов^{3,4,8,16,17} разности $H_1-H_j \neq 0$ в первую очередь из-за эффектов специфической сольватации соответствующих индикаторов. В качестве примера рассмотрим предполагаемое влияние эффектов специфической сольватации на функцию H_0 ¹⁸, измеренную с индикаторами типа нитрозамещенных анилина. Для этих индикаторов электрофильная сольватация стабилизирует непротонированную форму ($B...HS$), а нуклеофильная сольватация - протонированную форму ($BH^+...S$). Поскольку

$$H_0 = pK_{aB} + \log \frac{[B...HS]}{[BH^+...S]} \quad (4)$$

то следует ожидать, что для функции H_0 в уравнении (2) $e_1 > 0$ и $b_1 < 0$. С ростом концентрации кислоты в системах $H_2O-H_2SO_4$ и $H_2O-HClO_4$ увеличивается электрофильность ($\Delta E > 0$) и уменьшается нуклеофильность ($\Delta B < 0$) среды^{19,20}. Следовательно, в концентрированных растворах указанных кислот для функции H_0 сумма $e_1 \Delta E + b_1 \Delta B > 0$, так как $e_1 \Delta E > 0$ и $b_1 \Delta B > 0$. Другими словами: значения функции кислотности Гамметта $H_0 > -\log a_{H^+}$. Отсюда следует (см. уравнение (2)):

$$\log f_{B_1}/f_{BH_1^+} = -\log a_{H^+} - H_0 < 0$$

что хорошо согласуется с точкой зрения Р.Бойда^{2,5-7}. Ввиду сказанного, наиболее близкую к величине $-\log a_{H^+}$ функцию кислотности надо искать в крайней верхней части семейства H_1 , изображенного на рис. 1 и 2. Таким путем можно прийти к выводу, что из известных функций кислотности H_R , H_C и H_M наиболее близки к $-\log a_{H^+}$. Действительно считают^{4,5,16,17,21,22}, что как арилкарбониевые ионы, так и азулен-ий - ионы специфически не сольватированы. Поскольку и

непротонированные формы указанных типов индикаторов слабо сольватированы,^{2,4,16,21,22} то этим и объясняется близость

соответствующих величин $\log(f_{B_1}/f_{B_1H^+})$ к нулю. Следует также добавить, что вычисленная Р. Бойдом^{5,6,16} функция

$-\log(a_{H^+}/f_{E+}A^+)$ (для водных растворов серной кислоты) тоже проходит в верхней части семейства H_1 (см. рис. 1), находясь между $H_{R'}$ и H_c .

Нельзя забывать, что в случае функции кислотности $H_{R'}$ ¹⁶, из-за нуклеофильной стабилизации непротонированного индикатора (RON), наблюдается известный отрицательный сдвиг величин $-\log(f_{R_1OH}/f_{R_1H^+})$, начиная от нуля. Вследствие этого функция кислотности $H_{R'}$ может иметь даже более отрицательные значения, по сравнению со шкалой $-\log a_{H^+}$. Из рис. 1 и 2 видно, что из изображенных функций кислотности $H_{R'}$ действительно характеризуется наиболее отрицательными значениями в водных растворах серной и хлорной кислот.

С изложенной точки зрения функциям кислотности $H_1 = -\log a_{H^+}$ соответствуют ряды индикаторов, либо вообще не подверженные специфической сольватации, либо такие, для которых наблюдается полная взаимная компенсация рассматриваемых сольватационных вкладов.

Проверка уравнения (2) в общем виде невозможна из-за отмеченной в работе²³ закоррелированности сольватационных параметров систем $H_2O - H_2SO_4$ и $H_2O - HClO_4$. По указанным причинам для обработки данных, относящихся к водным растворам серной кислоты формально допустимы, кроме однопараметровых корреляций, лишь следующие частные варианты уравнения (3):

$$H_1 - H_j = pR + eE \quad (5)$$

$$H_1 - H_j = yY + eE \quad (6)$$

Для корреляции данных по водным растворам хлорной кислоты применимы лишь однопараметровые частные варианты уравнения (3)²³.

По вышеприведенным соображениям в качестве функции кислотности H_j выбирались H_c ²² и $H_{R'}$ ⁴ как предполагаемо наиболее близкие к величине $-\log a_{H^+}$.

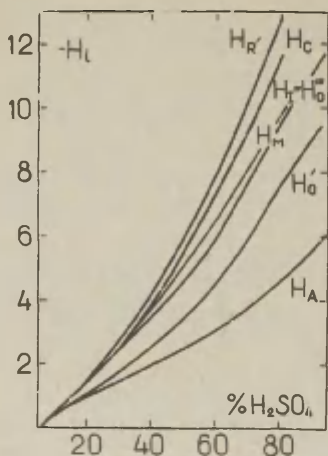


Рис.1. Функции кислотности H_1 в водных растворах серной кислоты.

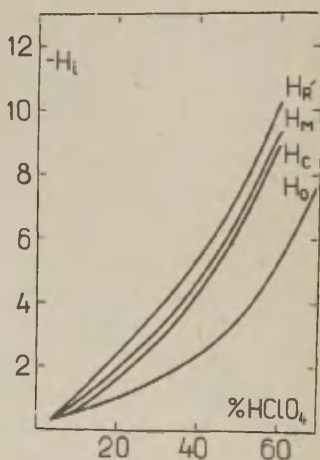


Рис.2. Функции кислотности H_1 в водных растворах хлорной кислоты.

Корреляции величин $H_1 - H_C$ (или $H_1 - H_R'$) проводились на ЭВМ "Найри-2" по несколько модифицированным вариантам уравнений (5) и (6), включая дополнительно и свободный член A_0 ²⁴

$$H_1 - H_C(H_1 - H_R') = p\Delta P + e\Delta E + A_0 \quad (5, a)$$

$$H_1 - H_C(H_1 - H_R') = u\Delta Y + e\Delta E + A_0 \quad (6, a)$$

Поскольку функции кислотности стандартизованы относительно бесконечно разбавленного водного раствора, то вместо "абсолютных"^{13, 14} параметров среды использовались относительные характеристики^{19, 20}: $\Delta Y = Y - Y_{H_2O}$,

$\Delta P = P - P_{H_2O}$, $\Delta E = E - E_{H_2O}$ и $\Delta V = V - V_{H_2O}$, где Y , P , E и V относятся к данной среде, а Y_{H_2O} , P_{H_2O} , E_{H_2O} и V_{H_2O} - к чистой воде.

Наиболее типичные результаты* корреляционной обработки приведены в таблицах I и 2. Для сравнения наряду с "допустимыми" вариантами (линейность между аргументами ΔE и ΔB характеризуется коэффициентом корреляции $r < 0,9$) приводятся также результаты обработки согласно уравнению**

$$H_i - H_c(H_{R'}) = e\Delta E + b\Delta B + A_0 \quad (7)$$

вполне оправданному с физической точки зрения. Что касается формальной стороны вопроса, то для системы $H_2O-H_2SO_4$ видно, что некоторые частные двух- или однопараметровые варианты уравнения (3) вполне удовлетворительно описывают зависимость разностей функций кислотности от характеристик сольватирующей способности среды. Обращает на себя внимание факт, что свободный член A_0 в уравнениях (5,а), (6,а) и (7), а также и в однопараметровых корреляциях хотя весьма близок к нулю, но все же статистически от него отличим и имеет отрицательное значение. В случае водных растворов хлорной кислоты (не включены в таблицу I) любые однопараметровые корреляции характеризуются приблизительно одинаковой, удовлетворительной точностью.

Из таблицы I и 2 видно, что уравнения (5,а) и (3,а) являются наилучшими вариантами для описания разностей функций кислотности H_O-H_c , $H_A-H_c(H_O^m-H_c)$, $H_O-H_{R'}$ и $H_A-H_{R'}$. Вклады членов в брутто эффект среды, как правило, сравнимы.

Мыслимы следующие варианты (см. также работу²³):

I) Оба члена действительно характеризуют влияние поляризуемости и электрофильности.

*Через нуль обозначены статистически незначимые коэффициенты регрессии; через тире обозначены члены, не включенные в корреляцию.

**Линейная закоррелированность ΔE от ΔB характеризуется величиной $r = 0.961$.

Таблица I

Результаты корреляционной обработки разностей функций кислотности
 $H_i - H_c$ для бинарной системы $H_2O-H_2SO_4$ согласно уравнениям (5a) и (7)

H_i	A_0	$p^{\pm}_{B_p}$	$e^{\pm}_{B_e}$	$b^{\pm}_{B_b}$	R	s	s%	Содержание H_2SO_4 в процентах
1. H_O^{I8}	-0.32 ± 0.16	57.51 ± 9.76	0.0385 ± 0.0164	-	0.991	0.23	5.7	0-80%
	-0.18 ± 0.17	-	0	-0.118 ± 0.009	0.981	0.31	7.7	-"-
2. H_A^I	-0.49 ± 0.22	74.38 ± 13.21	0.104 ± 0.022	-	0.994	0.32	4.6	0-80%
	-0.50 ± 0.21	-	0	-0.199 ± 0.011	0.989	0.40	5.8	-"-
3. $H_O^{III^I}$	-0.26 ± 0.16	22.8 ± 9.5	0.0359 ± 0.0159	-	0.972	0.23	11.0	0-90%
	-0.27 ± 0.14	-	0	-0.064 ± 0.007	0.961	0.25	12.0	-"-
4. H_M^9	-0.17 ± 0.06	0	0.060 ± 0.004	-	0.986	0.13	6.8	0-80%
	-0.09 ± 0.09	-	0.075 ± 0.015	0.014 ± 0.014	0.988	0.13	6.8	-"-

Все среднеквадратические отклонения приведены при 6-7 степенях свободы.

Таблица 2

Результаты корреляционной обработки разностей функций кислотности $H_1 - H_1'$ для бинарной системы $H_2O-H_2SO_4$ согласно уравнениям (5а) и (7)

H_1	A_0	p^+s_p	e^+s_e	b^+s_b	H	s	$s\%$	Содержание H_2SO_4 в процентах
1. H_C^{22}	-0.09 ± 0.08	12.11 ± 4.50	0.020 ± 0.008	-	0.978	0.11	8.6	0-80%
	-0.11 ± 0.05	-	0	-0.035 ± 0.003	0.979	0.10	7.8	"-
2. H_O^{18}	-0.45 ± 0.16	74.37 ± 7.92	0.0479 ± 0.0101	-	0.995	0.24	4.3	0-90%
	-0.38 ± 0.21	-	-0.0306 ± 0.0235	-0.178 ± 0.027	0.991	0.33	5.9	"-
3. H_A^1	-0.64 ± 0.22	94.10 ± 11.17	0.107 ± 0.014	-	0.996	0.34	3.7	0-90%
	-0.59 ± 0.20	-	0	-0.233 ± 0.009	0.994	0.40	4.4	"-
4. H_O^{19}	-0.40 ± 0.15	40.89 ± 7.63	0.041 ± 0.010	-	0.990	0.23	7.7	0-90%
	-0.35 ± 0.13	-	0	-0.096 ± 0.006	0.986	0.25	7.1	0-90%
5. H_M^9	-0.10 ± 0.06	0	0.0984 ± 0.0044	-	0.993	0.14	4.5	0-80%

[±] Все среднеквадратические отклонения приведены при 6-7 степеней свободы.

2) Член $r\Delta P$, ввиду закоррелированности параметра ΔP с величиной ΔU , характеризует влияние полярности среды; член $e\Delta E$ сохраняет свой "истинный" смысл. 3) Член $r\Delta P$ представляет на самом деле влияние основных свойств среды, а член $e\Delta E$ — попрежнему влияние электрофильности растворителя. Должно соблюдаться уравнение (7). Ввиду сильной закоррелированности ΔB с остальными параметрами среды, должно соблюдаться и однопараметровое уравнение типа $H_1 - H_j = A_0 + b\Delta B$.

Данные из Табл. 1 не противоречат ни одной из этих версий. Для серий 1 и 4 из Табл. 2 действительно лучше всего соблюдается корреляция с использованием лишь ΔB параметра. Однако с учетом существенной закоррелированности ΔB с ΔU и ΔE параметрами, и этот вариант не позволяет ближе разобраться в физической сущности сольватационных взаимодействий между индикатором и средой и дискриминирующим образом различить указанные варианты.

Формально, конечно, некоторое предпочтение следует дать варианту с использованием уравнения (5,а).

Подытожив, можно сказать, что ввиду вышеотмеченной закоррелированности сольватационных параметров систем $H_2O - H_2SO_4$ и $H_2O - HClO_4$, в рамках уравнения (3) невозможно осуществить разложение разностей функций кислотности $H_1 - H_j$ на вклады отдельных сольватационных взаимодействий, соответствующих конкретным физическим моделям взаимодействий растворитель — растворенное вещество.

Возможен лишь количественный анализ указанных параметров (т.е. $H_1 - H_j$) согласно формальным частным схемам типа (5,а) и (7), а физический смысл вкладов отдельных формальных взаимодействий остается нераскрытым.

Л и т е р а т у р а

- I. C.H. Rochester, *Acidity Functions*, Academic Press, N.Y. (1970) .
2. R.Boyd in "Solvent-Solute Interactions", Eds. J.F.Goetzee, C.D.Ritchie, Marcel Dekker, New York, 1969, p.97.
3. Л.Гаммет, Основы физической органической химии, "Мир", Москва, (1972).
4. Ю.Л.Халдна. Реакц. способн. орган. соедин. 5, вып.2(16), 489(1968).
5. R.Boyd, J.Am. Chem. Soc., 85, 1555 (1963).
6. K.Yates, H.Way, G.Welch, R.A.McClelland, J. Am. Chem. Soc., 95, 418 (1973).
7. K. Yates, R.A.McClelland, J. Am. Chem. Soc., 95, 3055 (1973).
8. Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна, Реакц. способн. орган. соедин. 3, вып. 2(8), 169(1966).
9. Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна, В.А.Пальм, Реакц. способн. орган. соедин. 8, вып. 4(30), 1189(1971).
10. Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна, Реакц. способн. орган. соедин. 7, вып. 2(24), 391(1970).
11. Н.Б.Либрович, Н.Г.Зарахани, М.И.Винник, Ж. физ. химии, 46, 395(1972).
12. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Ленинград, 40 (1967).
13. И.А.Коппедь, В.А.Пальм, Реакц. способн. орган. соедин. 8, вып. 1(27), 291(1971).
14. I.A.Koppel, V.A.Palm, N.B.Chapman, J.Shorter (Eds.). "Advances in Linear Free Energy Relationships" Chapt.5, Plenum, London, N.Y. (1972).
15. J.N.Brönsted, Z. phys. Chem. A. 169. 52(1934)
16. N.C.Deno, Survey of Progress in Chemistry, Academic Press, N.Y., 2, 155 (1964).
17. R.W.Taft, J. Am. Chem. Soc., 82, 2965 (1966).

18. М.И.Винник, Успехи химии, 35, 1922(1966).
19. Ю.Л.Халдна, И.А.Коппель, П.Я.Тальтс, Реакц. способн. орган. соедин. 9, вып. 2(32), 338(1972).
20. Т.К.Родима, М.М.Карельсон, Ю.Л.Халдна, И.А.Коппель, Реакц. способн. орган. соедин., 9, вып. 3(33), 543 (1972).
21. K.Yates, Can. J. Chem. 42, 1239 (1964).
22. M.T.Reagan, J.Am. Chem. Soc., 91, 5506 (1969).
23. Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна, И.А.Коппель. Реакц. способн. орган. соедин. 10, вып. 4(38), 885 (1973).
24. A.J.Kreege, H.J.Chen, Y.Chiang, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1972, 969.

Acidity Functions and Solvent-Solute Interactions

V.A. Palm, Ü.L. Haldna, and I.A. Koppel

Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R., U.S.S.R

Received October 30, 1973

S u m m a r y

Assuming that the Brönsted scheme of the acid-base interaction holds, the difference between any two acidity functions H_1 and H_j should follow Eq.(3). Y,P,E and P represent, respectively, the polarity, polarizability, Lewis acidity and Lewis basicity of the medium, whereas y,p,e, and b are the respective susceptibilities towards these solvent properties. Because of the linear relationships between of the most of the solvent-property parameters Y,P,E,B for the aqueous sulphuric acid, it is possible to verify Eq.(3) strictly besides its single-parameter versions only for its constraints (5) (or 5,a) and (6)(or 6,a). Eq.(7) was used also. Instead of the "absolute" values of parameters Y,P,Y, and B their relative-to-water values were used. Throughout the present work acidity functions H_G and H_R , were chosen for H_j . Tables 1 (H_1-H_C) and 2 (H_1-H_R), consist the information on the acidity functions H_1 used and the correlation statistics of the least-squares treatment of functions H_1-H_j in terms of Eqs.(5,a) and (7) for aqueous sulphuric acid.

For the aqueous perchloric acid all the medium parameters are linearly dependent on each other. Therefore, only single-parameter variants of Eq.(3) are justified formally.

Indeed, all correlation treatments of differences H_1-H_j in terms of single-parameter equations do have a satisfactory fit for this binary system. One should conclude that the solvent dependence of various acidity functions for aqueous sulphuric and perchloric acids can formally be described in terms of general equation for the solvent effects. Nevertheless, due to the above-mentioned relationships between medium parameters no simple unambiguous interpretation of these results in terms of physical interaction models seems to be possible.

КРИОСКОПИЯ В МОНОГИДРАТЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ.

Ш Вычисление концентрации недиссоциированной серной кислоты в ее жидком моногидрате

Ю.Л.Халдна

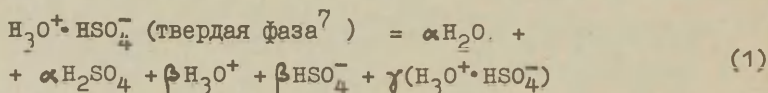
Тартуский государственный университет, лаборатория химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст.ССР

Поступило 11 ноября 1973 г.

В первой публикации^I из этой серии допущена ошибка при вычислении концентрации недиссоциированной серной кислоты в ее жидком моногидрате (МГСК). С учетом существования ионных пар $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$ в жидком МГСК по температурам затвердевания системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ вблизи МГСК вычислена равновесная концентрация недиссоциированной серной кислоты (воды) в жидком МГСК: $n_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 0,914$ моль/кг.

В работах^{I,2} была предложена идея использования криоскопии в моногидрате серной кислоты (МГСК) в целях исследования состава частиц, образовавшихся из добавленных к МГСК соединений. Однако, как нами теперь установлено, в работе^I допущена ошибка при выводе уравнений для определения состава чистого МГСК по температуре плавления системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ вблизи МГСК. Так, исходное уравнение (уравнение (8) в работе^I) написано для количества МГСК, превышающего 1 моль МГСК, а в последующих уравнениях и расчетах использовалось значение криоскопической постоянной для одного моля МГСК. Ввиду вышесказанного все численные значения, вычисленные в работах^{I,2} следует считать ошибочными (это относится как к концентрациям ионов и молекул в чистом МГСК, так и к зависимостям типа^{I,2} $i = 1 + A m_s$). Кроме того, принятое в

работе¹ допущение об отсутствии ионных пар (или гидрата серной кислоты) в чистом МГСК не согласуется с результатами работ³⁻⁶ выполненных в лаборатории М.И.Винника. Поэтому в настоящей работе, наряду с исправлением ошибки, допущенной в работе¹ мы принимаем, что в состав чистого жидкого МГСК могут входить ионные пары $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$ (или гидрат серной кислоты $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$)³⁻⁶. Тогда плавление МГСК отражается уравнением



где $\alpha + \beta + \gamma = 1$ и наблюдаемое понижение температуры плавления МГСК дается уравнением⁸

$$\theta = -K_X \ln \frac{y_T}{y_T^0} \quad (2)$$

где K_X — криоскопическая постоянная, а y_T^0 и y_T — реальные молярные доли ионных пар $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (в жидкой фазе в чистом МГСК и в МГСК с добавкой исследуемого соединения, соответственно). Конечно, уравнение (2) является, в принципе, приближенным, поскольку в нем активность (a_T) приравнена к отношению молярных долей (y_T/y_T^0). Однако такое приближение принято в подавляющем большинстве криоскопических исследований.

Исходя из экспериментальных значений температур затвердевания системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ вблизи МГСК, приведенных в¹⁰, следует существование параболической зависимости (см. табл. I):

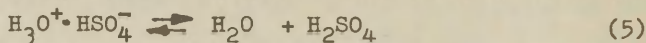
$$\theta = 1279 (\Delta x)^2 \quad (3)$$

где θ — понижение температуры затвердевания указанной системы и

$$\Delta x = x - 0,5 \quad (4)$$

где x — стехиометрическая молярная доля воды (или серной кислоты).

Допустим, что в жидком МГСК имеет место равновесия³⁻⁶



и

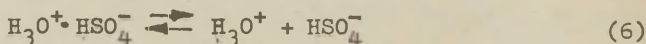


Таблица I

Отношение $\theta/(\Delta x)^2$ (3) для системы вода -
- серная кислота

$\%H_2SO_4$ по массе	θ^{12} град	1000(Δx)	$\frac{\theta}{(\Delta x)^2}$
<u>К МГСК добавлена вода</u>			
84,4I9	0,0020	I,20	I378
84,37I	0,0059	2,I2	I3I8
84,323	0,0II7	3,02	I279
84,276	0,0204	3,9I	I333
84,006	0,I002	8,97	I245
83,435	0,497	I9,44	I3I6
Среднее*		I3II \pm 48	
<u>К МГСК добавлена серная кислота</u>			
84,570	0,0035	I,68	I245
84,620	0,0087	2,64	I252
84,672	0,0I68	3,64	I27I
84,723	0,0277	4,62	I298
84,775	0,0408	5,63	I289
84,828	0,0562	6,65	I270
84,880	0,0762	7,66	I297
84,895	0,082I	7,96	I297
84,909	0,0874	8,23	I290
85,I89	0,233	I3,73	I236
среднее*		I275 \pm I7	
Общее среднее*		I279 \pm II	

*Приведен доверительный интервал для $P = 0,95^{II}$

Соответствующие константы равновесия равны:

$$K_1 = \frac{y_{H_2O} y_{H_2SO_4}}{y_{\Gamma}} \quad (7)$$

и

$$K_2 = \frac{y_{H_3O^+} y_{HSO_4^-}}{y_{\Gamma}} \quad (8)$$

где через y обозначены молярные доли соответствующих частиц, вычисленные с учетом равновесий (5) и (6).

Допуская независимость значений K_1 (7) и K_2 (8) от небольших добавок к жидкому МГСК, наблюдаемое понижение температуры затвердевания МГСК Θ (2) в первом приближении равно:

$$\Theta = - K_x \frac{\Delta}{y_{\Gamma}^0} \quad (9)$$

где

$$\Delta = y_{\Gamma} - y_{\Gamma}^0 \quad (10)$$

Для дальнейших расчетов необходимо уточнить содержания криоскопической постоянной K_x . Это может быть сделано путем рассмотрения случая, когда к МГСК добавлено небольшое количество инертного вещества S:

$$\Theta = - K_x \frac{\Delta}{y_{\Gamma}^0} = m_s \cdot K_m \quad (11)$$

где m_s — молярная концентрация добавки в МГСК; криоскопическая постоянная МГСК в шкале молярностей ($K_m = 3,94^\circ$).

В случае введения в МГСК инертной добавки S молярные доли H_2O , H_2SO_4 , H_3O^+ , HSO_4^- и $H_3O^+HSO_4^-$ уменьшаются так, что величины K_1 (7) и K_2 (8) остаются постоянными. Тогда уравнение баланса

$$y_{H_2O} + y_{H_2SO_4} + y_{H_3O^+} + y_{HSO_4^-} + y_{\Gamma} + y_s = 1 \quad (12)$$

можно переписать в виде:

$$2\sqrt{K_1 y_{\Gamma}} + 2\sqrt{K_2 y_{\Gamma}} + y_{\Gamma} + (1+y_{\Gamma})x_s = 1 \quad (13)$$

где x_s — стехиометрическая молярная доля добавки S:

$$x_s = \frac{m_s}{17,228 + m_s} = \frac{y_s}{1 + y_s} \quad (14)$$

Исходя из уравнений (10) и (14) можно показать, что для этого случая в первом приближении

$$\Delta = - \frac{1 + y_s^0}{w} x_s \quad (15)$$

где

$$y_s^0 = -\sqrt{K_1} - \sqrt{K_2} + \sqrt{(K_1 + K_2)^2 + 1} \quad (16)$$

и

$$w = 1 + \frac{\sqrt{K_1} + \sqrt{K_2}}{y_s^0} \quad (17)$$

Подставляя (14) и (15) в (11), получим

$$K_x = 17,228 K_m \frac{y_s^0 w}{1 + y_s^0} \quad (18)$$

Это выражение для K_x открывает возможность вычислить молярную концентрацию недиссоциированной серной кислоты ($m^{\circ} \text{H}_2\text{SO}_4$) в чистом жидком МГСК. Из уравнений (3) (9) и (18) следует эмпирическая зависимость (принимая $K_m = 3,94^1$):

$$\frac{\Delta}{(\Delta_x)^2} = -18,84 \frac{1 + y_s^0}{w} \quad (19)$$

С другой стороны, в случае добавления к МГСК воды (или серной кислоты) уравнение баланса

$$y_{\text{H}_2\text{O}} + y_{\text{H}_2\text{SO}_4} + y_{\text{H}_3\text{O}^+} + y_{\text{HSO}_4^-} + y_{\Gamma} = 1 \quad (20)$$

может быть представлено в виде

$$2 \sqrt{(1 + y_{\Gamma})^2 (\Delta_x)^2 + K_1 y_{\Gamma}} + 2 \sqrt{K_2 y_{\Gamma}} + y_{\Gamma} = 1 \quad (21)$$

откуда (с учетом уравнения (10)):

$$\frac{\Delta}{(\Delta_x)^2} = - \frac{(1 + y_{\Gamma})^2}{w \sqrt{K_1} \sqrt{y_{\Gamma}}} \quad (22)$$

Подставляя (19) в (22) получим

$$\frac{1 + y_T^0}{\sqrt{K_1 y_T^0}} = 18,84 \quad (23)$$

Имея в виду, что в чистом МГСК

$$m_{H_2SO_4}^0 = \frac{17,228}{1 + y_T^0} m_{H_2SO_4}^0 \quad (24)$$

и

$$y_{H_2SO_4}^0 = \sqrt{K_1} \cdot \sqrt{y_T^0} \quad (25)$$

легко получить:

$$m_{H_2SO_4}^0 = \frac{17,228 \sqrt{K_1 \cdot y^0}}{1 + y_T^0} \quad (26)$$

Подставляя (23) в (26) получим

$$m_{H_2SO_4}^0 = \frac{17,228}{18,84} = 0,914 \quad (27)$$

Используя ИК- и КР- спектры системы вода-серная кислота, авторы работы⁶ получили $m_{H_2SO_4}^0 = 1,44$ моль/кг. На основании данных по ИК-спектрам нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) водных растворов серной кислоты получено значение⁵ $m_{H_2SO_4}^0 = 1,52$ моль/кг. Необходимо иметь в виду, что в работе⁵ при обработке результатов сделан ряд предположений о соотношении оптических плотностей ИК-полос 905 и 965 см^{-1} и раман-линии 910 см^{-1} . В работе с применением метода НПВО⁵ концентрацию недиссоциированной серной кислоты определяли по оптической плотности полосы поглощения 958 см^{-1} . Однако вычисление указанной оптической плотности затруднено из-за частичного перекрывания полос поглощения 902, 958 и 1040 см^{-1} . Кроме того, использованное при вычислении $m_{H_2SO_4}^0$ значения относительного молярного коэффициента поглощения серной кислоты устанавливалось в растворах с высоким содержанием недиссоциированной H_2SO_4 ^{5,6}. В принципе, все эти обстоятельства могут снижать точность перечисленных спектральных методов определения $m_{H_2SO_4}^0$. Поэтому можно

закл^ючить, что приведенные в работах^{5,6} значения $m_{\text{H}_2\text{SO}_4}^\circ = 1,44 \pm 1,52$ моль/кг достаточно хорошо совпадают с вычисленной в настоящей работе $m_{\text{H}_2\text{SO}_4}^\circ = 0,914$ моль/кг. Необходимо подчеркнуть, что уравнением (23) дана зависимость K_2 (8) от K_1 (7); эту зависимость можно записать в виде

$$K_2 = \left[-\sqrt{K_1} + \sqrt{88,74K_1 - 1} \right]^2 \quad (28)$$

откуда

$$K_1 \geq \frac{1}{88,74} = 0,01127 \quad (29)$$

Автор выражает свою признательность М.И.Виннику за критическую дискуссию, побудившую нас вновь рассматривать данную проблему.

Л и т е р а т у р а

- I. М.Э.-Э.Тамме, Ю.Л.Халдна, Реакц.способн.орган.соедин., 8, вып. I(27), 247(1971).
2. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакц. способн. орган.соедин. 10, вып. 2(36), 341 (1973).
3. Н.Г.Зарахани, М.И.Винник, Ж. физ. химии, 37, 503(1963).
4. Н.Г.Зарахани, Н.Б.Либрович, М.И.Винник, Ж.физ.химии, 45, 1733 (1971).
5. В.Д.Майоров, Н.Б.Либрович, Ж.физ.химии, 47, 2298(1973).
6. В.Д.Майоров, Н.Б.Либрович, Ж. физ. химии, 47, 1752 (1973).
7. J.Taetsler, I.Olovson, J.Chem. Phys., 51, 4213(1969).
8. А.А.Акопян, Химическая термодинамика, "Высшая школа", Москва, 396 (1963).
8. P.A.H.Wyatt, Trans. Faraday Soc., 52, 806 (1956).
10. J.E.Kunzler, W.F.Giauque, J. Am. Chem. Soc., 74, 5271 (1952).
11. К.Дюерфель, Статистика в аналитической химии, "Мир", III (1969).

Cryoscopic Measurements in $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$.

III An Estimation of the Concentration of Undissociated Sulphuric Acid in Liquid



Ü. Haldna

Chemistry Department, Tartu State University,
Tartu, Estonian S.S.R.

Received November 11, 1973

S u m m a r y

It has been shown that the estimation of the concentration of undissociated H_2SO_4 in $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, presented in the first paper¹ of this series is in error. Now the existence of ion pairs $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{HSO}_4^-$ in liquid $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ has been accepted. Using the melting point data¹⁰ of the system $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ in the vicinity of $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ the concentration of undissociated sulphuric acid (water) in liquid $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ has been computed: $m_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 0.914 \text{ mol/kg}$.

КРИОСКОПИЯ В МОНОГИДРАТЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ IV ПРИБЛИЖЕННЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ, УЧИТЫВАЮЩИЕ ПРИСУТСТВИЕ ИОННЫХ ПАР

Ю.Л. Халдна

Тартуский государственный университет, лаборатория
химической кинетики и катализа, г.Тарту, Эст.ССР

Поступило 2 ноября 1973 г.

Рассматривается возможность использования криоскопии в моногидрате серной кислоты (МГСК) для определения схемы взаимодействия между растворенным веществом и МГСК. Кажущееся число частиц (i), образовавшихся из одной молекулы добавленного к МГСК соединения зависит от концентрации этой добавки (m_s). В первом приближении зависимость i от m_s описывается уравнением $i = 1 + A m_s$ (где $A = \text{const}$). С учетом существования ионных пар в составе жидкого МГСК выведены приближенные уравнения, исходя из которых можно предсказать численные значения A в зависимости от того, что происходило в МГСК с добавленным веществом. Последнее обстоятельство может быть использовано при исследовании основности слабых органических оснований, поскольку в ряде случаев оно позволяет определить, какие частицы образуются из добавленного к МГСК слабого основания (свободные ионы, ионные пары и т.д.).

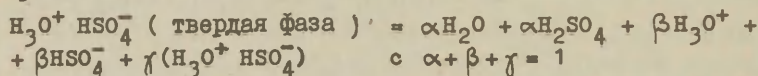
Моногидрат серной кислоты $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (т.е. 84,482%-ная H_2SO_4 по массе) затвердевает при 8,49 град[°]. При этом твердая и жидкая фазы имеют один и тот же стехиометрический состав^I. Поэтому моногидрат серной кислоты (МГСК) может быть использован в качестве растворителя в криоско-

пических экспериментах²⁻⁴. Следует иметь в виду, что МГСК является сильноокислым растворителем, в среде которого многие основания практически полностью протонизованы, образуя BH^+ , $\text{BH}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$ и т.д.⁵⁻⁷. В работах^{2,3} высказана идея, что криоскопический эксперимент может служить источником информации о составе частиц, образующихся из добавленного к МГСК соединения. Экспериментально установлено, что кажущееся число частиц (i), образующихся из одной молекулы добавленного к МГСК соединения (S) обнаруживает линейную зависимость от концентрации этой добавки m_B ($m_B \leq 0,3$ моль/кг):²⁻⁴

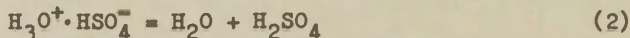
$$i = 1 + \Delta m_B \quad (1)$$

Однако приближенные уравнения³, предложенные для интерпретации зависимостей типа (I) оказались ошибочными⁸. Поэтому целью настоящей работы является вывод корректных уравнений типа (I), в зависимости от природы частиц, образовавшихся из добавленного к МГСК соединения. Для этого принимаем следующие исходные предположения⁸:

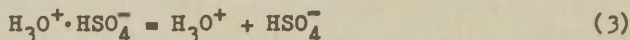
I. Жидкий МГСК содержит наряду с H_2SO_4 , H_2O , HSO_4^- и H_3O^+ также ионные пары $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$ ⁹⁻¹¹:



2. В жидком МГСК имеют место равновесия



и



с константами равновесия

$$K_1 = \frac{y_{\text{H}_2\text{O}} y_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{y_r} \quad (4)$$

и

$$K_2 = \frac{y_{\text{H}_3\text{O}^+} y_{\text{HSO}_4^-}}{y_r} \quad (5)$$

соответственно. Допустим, что в случае небольших концентраций добавки S ($m_B \leq 0,3$ моль/кг) величины $K_1(4)$ и $K_2(5)$ остаются постоянными.

3. Наблюдаемая депрессия температуры затвердевания МГСК дается уравнением¹³

$$\theta = -K_X \ln \frac{y_r}{y_r^0} \quad (6)$$

где y_r^0 и y_r - мольные доли ионных пар $H_3O^+ \cdot HSO_4^-$ в чистом МГСК и в рассматриваемом растворе соответственно; K_X - криоскопическая постоянная; в работе⁸ показано, что

$$K_X = 17,228 K_m \frac{y_r^0 W}{1 + y_r^0} \quad (7)$$

где K_m - криоскопическая постоянная МГСК в шкале моляльностей ($K_m = 3,94^3$) и

$$W = 1 + \frac{\sqrt{K_1} + \sqrt{K_2}}{\sqrt{y_r^0}} \quad (8)$$

Уравнение (6) является приближенным в том смысле, что в нем активность ионных пар (a_r) выражена⁸ через отношение мольных долей (y_r/y_r^0). При небольших концентрациях добавки S ($m_B \leq 0,3$ моль/кг) уравнение (6) в первом приближении можно записать в виде

$$\theta = -K_X \frac{\Delta}{y^0} \quad (9)$$

где

$$\Delta = y - y^0 \quad (10)$$

Исходя из перечисленных предположений, кажущееся число частиц (i), образовавшихся из одной молекулы добавки S , дается уравнением

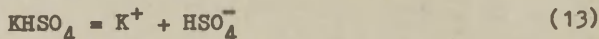
$$i = \frac{\theta}{K_m m_B} = - \frac{W \Delta}{(1 + y^0) x_B} \quad (11)$$

где x_B - стехиометрическая мольная доля добавки S ; в первом приближении

$$x_B = \frac{m_B}{17,228} \quad (12)$$

К МГСК добавлен KHSO_4

Допустим, что ионы K^+ в жидком МГСК не подвержены специфической сольватации. Тогда добавленный KHSO_4 диссоциирует по уравнению



со степенью диссоциации α . В результате добавления KHSO_4 молярные доли компонентов жидкого МГСК меняются таким образом, что

$$y_{\text{H}_2\text{O}} + y_{\text{H}_2\text{SO}_4} + y_{\text{H}_3\text{O}^+} + y_{\text{HSO}_4^-} + y_{\text{r}} + y_{\text{K}^+} + y_{\text{KHSO}_4} = 1 \quad (14)$$

где через y обозначены молярные доли соответствующих частиц. Можно показать, что

$$y_{\text{H}_2\text{O}} + y_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2\sqrt{K_1 y_{\text{r}}} \quad (15)$$

$$y_{\text{H}_3\text{O}^+} + y_{\text{HSO}_4^-} = 2\sqrt{0,25 \alpha^2 (1 + y_{\text{r}})^2 x_{\text{B}}^2 + K_2 y_{\text{r}}} \quad (16)$$

и

$$y_{\text{K}^+} + y_{\text{KHSO}_4} = (1 + y_{\text{r}}) x_{\text{B}} \quad (17)$$

Подставляя (10), (15), (16) и (17) в уравнение (14), получим после преобразований в первом приближении

$$\Delta = - \frac{(1+y_{\text{r}}^0) x_{\text{B}}}{w} - \frac{\alpha^2 (1+y_{\text{r}}^0)^2 x_{\text{B}}^2}{4w \sqrt{K_2 \cdot y_{\text{r}}^0}} \quad (18)$$

Подставляя (18) в (II), получим

$$i = 1 + \frac{\alpha^2 (1+y_{\text{r}}^0) x_{\text{B}}}{4\sqrt{K_2} \sqrt{y_{\text{r}}^0}} \quad (19)$$

В работе⁸ показано, что

$$\frac{1+y_{\text{r}}^0}{\sqrt{y_{\text{r}}^0}} = \frac{17,228\sqrt{K_1}}{m^0 \text{H}_2\text{SO}_4} \quad (20)$$

где $m^{\circ} \text{H}_2\text{SO}_4$ - концентрация недиссоциированной серной кислоты в чистом МГСК (моль/кг). Подставляя (20) в (19) легко показать, что

$$1 = 1 + \frac{\alpha^2}{4m^{\circ} \text{HSO}_4^-} m_{\Sigma} \quad (21)$$

где $m^{\circ} \text{HSO}_4^-$ - концентрация бисульфат-ионов в чистом МГСК.

К МГСК добавлено основание В

Допустим, что добавленное основание В полностью превращается в частицы типа $\text{B} \cdot (\text{H}^+)_p (\text{H}_2\text{O})_n (\text{HSO}_4^-)_q$ где $p \geq 0$, $n \geq 0$ и $q \geq 0$. Тогда уравнение баланса имеет вид

$$y_{\text{H}_2\text{O}} + y_{\text{H}_2\text{SO}_4} + y_{\text{H}_3\text{O}^+} + y_{\text{HSO}_4^-} + y_{\Gamma} + y_{\text{B}(\text{H}^+)_p (\text{H}_2\text{O})_n (\text{HSO}_4^-)_q} = 1 \quad (22)$$

где

$$y_{\text{H}_2\text{O}} + y_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \sqrt{0,25(n-p)^2 (1+y_{\Gamma})^2 x_{\Sigma}^2 + K_1 y_{\Gamma}} \quad (23)$$

$$y_{\text{H}_3\text{O}^+} + y_{\text{HSO}_4^-} = 2 \sqrt{0,25(q-p)^2 (1+y_{\Gamma})^2 x_{\Sigma}^2 + K_2 y_{\Gamma}} \quad (24)$$

и

$$y_{\text{B}(\text{H}^+)_p (\text{H}_2\text{O})_n (\text{HSO}_4^-)_q} = (1+y_{\Gamma}) x_{\Sigma} \quad (25)$$

Скомбинировав уравнения (4), (5), (10), (II), (20), (22) - (25), получим в первом приближении

$$1 = 1 + \left[\frac{(n-p)^2}{4m^{\circ} \text{H}_2\text{SO}_4} + \frac{(q-p)^2}{4m^{\circ} \text{HSO}_4^-} \right] m_{\Sigma} \quad (26)$$

В частном случае, когда добавленное к МГСК основание I образует соль $\text{BH}^+ \text{HSO}_4^-$, которая диссоциирует на ионы BH^+ и HSO_4^- , аналогичным путем получено приближенное уравнение

$$1 = 1 + \left[\frac{1}{4m^{\circ} \text{H}_2\text{SO}_4} + \frac{\alpha^2}{4m^{\circ} \text{HSO}_4^-} \right] m_{\Sigma} \quad (27)$$

где α - степень диссоциации соли $\text{NH}_4^+\text{HSO}_4^-$

К МГСК добавлено основание ROH

Допустим, что добавленное основание ROH в среде МГСК протонируется, выделяя при этом одну молекулу воды на каждую молекулу ROH и образуя частицы $\text{R}^+(\text{H}^+)_p(\text{H}_2\text{O})_n \cdot (\text{HSO}_4^-)_q$ где $p \geq 0$, $n \geq 0$ и $q \geq 0$. Тогда аналогично с уравнением (22) мы имеем

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} + \gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4} + \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} + \gamma_{\text{HSO}_4^-} + \gamma_r + \gamma_{\text{R}^+(\text{H}^+)_p(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HSO}_4^-)_q} = 1$$

где (28)

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} + \gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \sqrt{0,25(n-p-2)^2(1+\gamma_r)^2 x_{\text{B}}^2 + K_1 \gamma_r} \quad (29)$$

$$\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} + \gamma_{\text{HSO}_4^-} = 2 \sqrt{0,25(q-p-1)^2(1+\gamma_r)^2 x_{\text{B}}^2 + K_2 \gamma_r} \quad (30)$$

и

$$\gamma_{\text{R}^+(\text{H}^+)_p(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HSO}_4^-)_q} = (1+\gamma) x_{\text{B}} \quad (31)$$

Скомбинировав уравнения (4), (5), (IO), (II), (20), (28)-(31) получим в первом приближении

$$1 = 1 + \left[\frac{(n-p-2)^2}{4m^{\circ} \text{H}_2\text{SO}_4} + \frac{(q-p-1)^2}{4m^{\circ} \text{HSO}_4^-} \right] \cdot m_{\text{B}} \quad (32)$$

Сопоставление зависимостей $1 = 1 + \Delta m_{\text{B}}$
с экспериментом

В табл. I приведены имеющиеся экспериментальные данные о значениях $\Delta(1)$. Начнем рассмотрение этих данных сл случая, когда к МГСК добавлен KHSO_4 . Если для этой соли $\alpha = 1$, тогда согласно уравнению (21)

$$\frac{1}{4m^{\circ} \text{HSO}_4^-} = A_{\text{KHSO}_4} = 0,31 \pm 0,07 \quad (33)$$

Таблица I

Экспериментальные значения $A(I)$

Основание, добавленное к МГСК	A^*
Мочевина ³	$0,81 \pm 0,21$
2,4-Динитроанилин ⁴	$1,68 \pm 0,13$
Трифенилкарбинол ³	$2,43 \pm 0,35$

*Приведен доверительный интервал для $P = 0,95^{14}$

откуда $m^{\circ} \text{HSO}_4^- = 0,81 \pm 0,16$ г-иона/кг (в случае $\alpha < 1$ $m^{\circ} \text{HSO}_4^- < 0,81$). По спектрам комбинационного рассеяния (КР) получено $m^{\circ} \text{HSO}_4^- = 5,21$ г-иона/кг¹¹. Однако можно сомневаться в том, что метод КР-спектроскопии позволяет надежно определить концентрации HSO_4^- и $\text{H}_3\text{O}^+ \text{HSO}_4^-$ в их смеси. Поэтому значение $m^{\circ} \text{HSO}_4^- = 0,81 \pm 0,16$ заслуживает серьезного внимания. В связи с этим значение $m^{\circ} \text{HSO}_4^- = 0,81 \pm 0,16$ используется при дальнейшей интерпретации зависимостей i от m_B (см. (I)).

В табл. 2 приведены некоторые значения $A(I)$ в зависимости от состава частиц, образующихся из добавленного к МГСК основания (В или RON). Сопоставляя значения A из табл. I и 2 можно сделать вывод, что изученные основания^{3,4} образуют в среде МГСК протонизованные частицы следующего состава:

мочевина: BH^+ или $\text{BH}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{BH}^+ 2\text{HSO}_4^-$

2,4-динитроанилин: $\text{BH}^+ \cdot 3\text{HSO}_4^-$ или $\text{BH}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

трифенилкарбинол: $(\text{HSO}_4^- \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{C}^+$ или

$\text{R}^+ \text{HSO}_4^- \cdot 2\text{H}_3\text{O}^+$ или $\text{R}^+ \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ Для иона трифенилкарбония наиболее вероятной можно считать состав I.

Таблица 2

Некоторые вычисленные значения $A(I)$ (принимая

$$m^{\circ}_{H_2SO_4} = 0,91^8 \text{ и } m^{\circ}_{HSO_4^-} = 0,81 \pm 0,16)$$

Продукты из основания В (26)	A^*	Продукты из основания $RON(32)$	A^*
BH^+	$0,58 \pm 0,07$	$R^+ + H_2O$	$1,41 \pm 0,07$
$BH^+ \cdot H_2O$	$0,31 \pm 0,07$	RON_2^+	$0,58 \pm 0,07$
$BH^+ \cdot 2H_2O$	$0,58 \pm 0,07$	$R^+ \cdot HSO_4^- + H_2O$	1,10
$BH^+ \cdot 3H_2O$	$1,41 \pm 0,07$	$R^+ \cdot 2HSO_4^- + H_2O$	$1,41 \pm 0,07$
$BH^+ \cdot HSO_4^-$	0,27	$R^+ \cdot 3HSO_4^- + H_2O$	$2,34 \pm 0,28$
$BH^+ \cdot 2HSO_4^-$	$0,58 \pm 0,07$	$R^+ \cdot HSO_4^- \cdot 2H_3O^+ + H_2O$	$2,34 \pm 0,28$
$BH^+ \cdot 3HSO_4^-$	$1,51 \pm 0,28$	$R^+ \cdot H_3O^+$	$2,34 \pm 0,28$

*Приведен доверительный интервал для $P=0,95^{14}$.

Вычисление численных
значений констант $K_I(4)$ и $K_2(5)$

Исходя из величин $m^{\circ}_{H_2SO_4} = 0,91$ и $m^{\circ}_{HSO_4^-} = 0,81 \pm 0,16$ можно вычислить $K_I(4)$ и $K_2(5)$:

$$K_1 = \frac{(m^{\circ}_{H_2SO_4})^2}{m^{\circ} \sum m_1^{\circ}} \quad (34)$$

$$K_2 = \frac{(m^{\circ}_{HSO_4^-})^2}{m^{\circ} \sum m_1^{\circ}} \quad (35)$$

где $m^{\circ} = 8,614 - m^{\circ}_{H_2SO_4} = 6,89$ моль/кг (36)

и $\sum m_1^{\circ} = 2m^{\circ}_{H_2SO_4} + 2m^{\circ}_{HSO_4^-} + m_r = 10,34$ моль/кг (35)

Подставляя (36) и (37) в (34) и (35) получим: $K_I = 0,0114$ и $K_2 = 0,0091 \pm 0,0040$.

Л и т е р а т у р а

1. J.E.Kunzler, W.F.Glanque, J.Am. Chem. Soc., 74, 5271(1952)
2. C.Holstead, A.H.Lamberton, P.A.H.Wyatt, J.ChemSoc., 3341 (1953).
3. М.Э.-Э.Тамме, Ю.Л.Халдна, Реакц. способн. орган. соедин. 8, вып. I(27), 247(1971).
4. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакц. способн. орган. соедин. 10, вып. 2(36), 341 (1973).
5. М.И.Винник, Успехи химии, 35, 1922 (1966).
6. Н.Б.Либрович, Н.Г.Зарахани, М.И.Винник, Ж.физ.химии, 46, 395 (1972).
7. Н.Б.Либрович, Ю.К.Карасевич, М.И.Винник, Ж. физ.химии, 46, 2343(1972).
8. Ю.Л.Халдна. Реакц. способн. орган. соедин. 10, вып. 4(38), 1053 (1973).
9. Н.Г.Зарахани, М.И. Винник, Ж. физ. химии, 37, 503(1963).
10. Н.Г.Зарахани, Н.Б.Либрович, М.И.Винник, Ж. физ. химии, 45, 1733(1971).
11. В.Д.Майоров, Н.Б.Либрович, Ж. физ. химии, 47, 1752(1973).
12. J.Taesler, I.Olovson, J.Chem.Phys., 51, 4213(1969).
13. А.А.Акопян, Химическая термодинамика, "Высшая школа", Москва, 396(1963).
14. К.Доерфель, Статистика в аналитической химии, "Мир", III (1969).

Cryoscopic Measurements in $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

IV Corrected Approximate Equations for the Interpretation of Results

Ü. Haldna

Chemistry Department, Tartu State University, Tartu, Estonian S.S.R.

Received November 2, 1973

S u m m a r y

Sulphuric acid monohydrate ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) is rather a good solvent for a wide variety of organic compounds. The apparent number (i) of moles of solute particles (molecules and ions) formed in $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ from one mole of solute has been shown to be a linear function from solute stoichiometric concentration (m_s): $i = 1 + A m_s$ (A is a constant). Approximate equations have been derived for the estimation of the value of A , provided the mode of behavior of the solute in $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ is known. These equations have been derived for the case the ion-pairs $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$ are present in liquid sulphuric acid monohydrate. It has been demonstrated that the equation $i = 1 + A m_s$ allows us to distinguish whether the free ions or the ion-pairs are formed from the base added.

БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ ФОСФИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В
РЕАКЦИЯХ БЕНЗОИЛФТОРИДА С ПЕРВИЧНЫМИ АРИЛАМИНАМИ.

Л.М.Литвиненко, Г.Д.Тицкий, О.П.Степко.

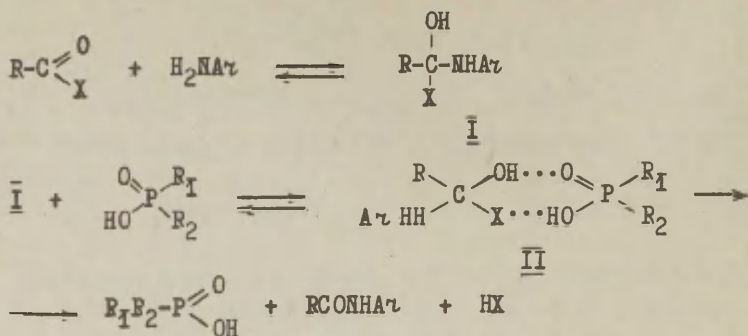
Донецкое отделение физико-органической химии института
физической химии имени Л.В.Писаржевского АН УССР.

Донецкий государственный университет.

Поступило 2 ноября 1973 г.

Изучена кинетика реакций ацилирования бензоилфторидом анилина и его замещенных в ядре мета-производных в присутствии добавок *n*-дибутил-, метилфенил- и дифенил-фосфиновой кислот в бензольном растворе при 25°. Показано, что в указанных реакциях фосфиновые кислоты проявляют чрезвычайно высокую каталитическую активность. При помощи корреляционных уравнений оценено влияние заместителей в молекуле ариламина и кислотного катализатора на скорость каталитического ацилирования. Данные корреляционного анализа послужили новым доводом в пользу бифункциональной природы каталитического действия фосфиновых кислот в реакциях ацилирования.

В одном из сообщений [1] нами было показано, что органические фосфиновые кислоты в реакциях ацилирования уксусным ангидридом *m*-хлоранилина проявляют себя как специфические бифункциональные катализаторы. Был предложен механизм каталитического ацилирования, согласно которому фосфиновая кислота, образуя с продуктом присоединения $\bar{\text{I}}$ циклический переходный комплекс $\bar{\text{II}}$, благоприятствует отрыву водорода и уходящей группы X по схеме:



Из приведенной схемы видно, что каталитический эффект должен увеличиваться с возрастанием прочности водородной связи $\text{X} \cdots \text{H}$ в II, что способствует его стабилизации. Это предположение было экспериментально подтверждено в случае бифункционального катализа карбоновыми кислотами в реакциях бензоилгалогенидов с первичными арилами. Каталитическая активность карбоновой кислоты изменяется в зависимости от природы ацилирующего агента в ряду $\text{C}_6\text{H}_5\text{COF} >> \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} > \text{C}_6\text{H}_5\text{COBr}$ [2]. Известно также [3], что каталитическая активность карбоновых кислот сильно возрастает при переходе от ангидрида карбоновой кислоты к ее фторангидриду. Учитывая вышесказанное, а также исходя из структурной аналогии карбоновых и фосфиновых кислот, можно ожидать, что в реакциях с участием фторангидрида фосфиновые кислоты также будут выступать в качестве особо эффективных катализаторов.

В настоящем сообщении приводятся результаты кинетических исследований катализируемого различными фосфиновыми кислотами взаимодействия бензоилфторида с первичными арилами в бензольном растворе при 25° .

Экспериментальная часть.

Бензол, анилин, м-хлоранилин [4], м-нитроанилин [5] очищали, как указано ранее. Бензоилфторид [6] и м-карбометоксанилин [7] синтезировали и очищали по описанным методикам. n-Дибутилфосфиновую кислоту получали по методике [8]. После

четырекратной перекристаллизации из пентана т.пл. 71° (лит. т.пл. 71° [8]). Метилфенилфосфиновую кислоту синтезировали и очищали по [9]. Т.пл. $133-134^{\circ}$ (лит. т.пл. $132-133^{\circ}$ [9,10]). Дифенилфосфиновую кислоту синтезировали по [11]. После трехкратной кристаллизации из этилового спирта т.пл. 195° (лит. т.пл. $194-195^{\circ}$ [11]).

Методика кинетических измерений скорости реакций и вычисления эффективных констант скорости второго порядка была той же, что и ранее [6].

Оценку точности вычисленных кинетических и корреляционных параметров характеризовали величиной среднеквадратичного отклонения (S), которое определяли статистическим методом по числу (N) экспериментальных точек. Коэффициенты корреляций (γ) рассчитывали известным способом.

Результаты и их обсуждение.

Сводные данные по каталитическому бензоилированию замещенных в ядре производных анилина в присутствии *n*-дибутилфосфиновой кислоты и *m*-нитроанилина (катализ различными фосфиновыми кислотами) собраны, соответственно, в табл. 1 и 2. В них применяются следующие обозначения: k - эффективная константа скорости второго порядка (л/моль·сек), m - аналитическая концентрация фосфиновой кислоты (моль/л), k_A - каталитическая константа скорости третьего порядка (л²/моль²·сек).

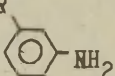
Константы k растут с увеличением m , как и в случае аналогичных реакций с участием ангидридов и хлорангидридов карбоновых кислот [1,12].

Ввиду того, что фосфиновые кислоты в бензоле ассоциируются в димеры [13], а каталитически активной является мономерная форма кислоты (ср. [1,12]), то интересующие нас каталитические константы k_A можно вычислить по ранее предложенному [14] уравнению, не требующему знания степени диссоциации димеров кислоты на мономеры:

$$\frac{m}{(k - k_0)^2} = \frac{2}{K^* \cdot k_A^2} + \frac{1}{k_A} \cdot \frac{1}{k - k_0} \quad (1)$$

Т а б л и ц а 1 .

Значения m , k , k_A и k_A/k_0 для реакции бензоилфторида с различными первичными ариламинами в бензоле, катализируемых n -дибутилфосфиновой кислотой.

№ п.п.	<div style="text-align: center;"> R в  </div>	$m \cdot 10^3$, моль/л	$k \cdot 10^4$, л/моль·сек	k_A , л ² /моль ² ·сек (k_A/k_0)
1	<div style="text-align: center;">H ($\sigma^0 = 0$)</div>	0	0,231 [15]	<div style="text-align: center;"> $36,6 \pm 3,5$ (1 600 000) </div>
		0,25	$21,0 \pm 0,3$	
		0,5	$30,5 \pm 0,3$	
		1,0	$44,1 \pm 0,3$	
		2,5	$72,5 \pm 1,0$	
		5,0	104 ± 1	
2	<div style="text-align: center;"> $m\text{-COOCH}_3$ ($\sigma^0 = 0,26$) </div>	0	0,049 *)	<div style="text-align: center;"> $5,38 \pm 1,13$ (1 100 000) </div>
		0,25	$5,53 \pm 0,14$	
		0,5	$7,97 \pm 0,32$	
		2,5	$20,0 \pm 0,5$	
		5,0	$30,5 \pm 0,3$	
3	<div style="text-align: center;"> $m\text{-Cl}$ ($\sigma^0 = 0,37$) </div>	0	0,034 *)	<div style="text-align: center;"> $2,72 \pm 0,38$ (800 000) </div>
		0,25	$2,63 \pm 0,08$	
		0,5	$4,11 \pm 0,05$	
		1,0	$5,93 \pm 0,23$	
		2,5	$9,84 \pm 0,36$	
4	<div style="text-align: center;"> $m\text{-NO}_2$ ($\sigma^0 = 0,70$) </div>	0	0,0039 *)	<div style="text-align: center;"> $0,244 \pm 0,015$ (630 000) </div>
		1,0	$1,60 \pm 0,36$	
		2,5	$2,98 \pm 0,08$	
		5,0	$4,83 \pm 0,58$	
		10	$7,30 \pm 1,09$	
		15	$9,84 \pm 0,35$	

*)

См. примечание в тексте.

Т а б л и ц а 2.

Значения m , k , k_A и k_A/k_0 для реакции бензоилфторида с м-нитроанилином в бензоле, катализируемой различными фосфиновыми кислотами.

№	$\begin{array}{c} R_1 \diagup P \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown OH \end{array} \\ R_2 \diagdown \end{array}$	$m \cdot 10^3$, моль/л	$k \cdot 10^4$, л/моль·сек	k_A , л ² /моль ² ·сек (k_A/k_0)
1	$R_1 = R_2 = \text{н-С}_4\text{Н}_9$ ($\Sigma \sigma^* = -0,26$)	Данные для этой каталитической реакции см. в табл. 1, № 4.		
2	$R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ($\Sigma \sigma^* = 0,6$)	0,5 1,0 3,0 6,0 10	$1,80 \pm 0,06$ $2,69 \pm 0,09$ $4,69 \pm 0,13$ $6,88 \pm 0,14$ $9,32 \pm 0,31$	$1,41 \pm 0,32$ (3 640 000)
3	$R_1 = R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ($\Sigma \sigma^* = 1,2$)	0,25 0,5 1,0 2,5 5,0	$1,91 \pm 0,02$ $2,89 \pm 0,06$ $4,12 \pm 0,05$ $6,56 \pm 0,13$ $9,39 \pm 0,17$	$3,96 \pm 0,81$ (10 230 000)

В уравнении (1) K^* — константа диссоциации димеров кислоты на мономеры. Так как значения эффективных констант скорости k во всех исследуемых случаях более чем на два порядка превышали константы скорости для соответствующих некаталитических реакций (k_0 , л/моль·сек), то значениями k_0 можно пренебречь, и уравнение (1) принимает вид:

$$\frac{m}{k^2} = \frac{2}{K^* \cdot k_A^2} + \frac{1}{k_A} \cdot \frac{1}{k} \quad (2)$$

*) Значения k_0 , приведенные в табл. 1 и обозначенные звездочками, получены в нашей Лаборатории И.В.Шпанько и В.И.Брыскиным по методу [15].

В выражении (2) левая часть линейно связана с величиной $\frac{1}{k}$, что подтверждается данными рисунка. Вычисленные по уравнению (2) константы k_A для исследуемых реакций, катализируемых фосфиновыми кислотами, приведены в табл. 1 и 2. В этих же таблицах в круглых скобках под значениями k_A приведены отношения k_A/k_0 , являющиеся мерой интенсивности каталитического действия.

Как следует из табл. 1, каталитические константы и интенсивность катализа для реакций бензоилфторида с замещенными в ядре производными анилина в присутствии н-дибутилфосфиновой кислоты уменьшаются по мере увеличения электроно-

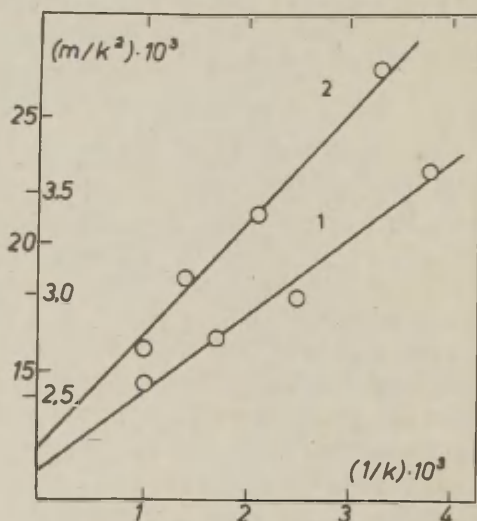


Рис. Зависимость $\frac{m}{k^2}$ от $\frac{1}{k}$ для реакций бензоилфторида с м-хлоранилином (прямая 1) и м-нитроанилином (прямая 2), катализируемых н-дибутилфосфиновой кислотой. Справа от оси ординат $\frac{m}{k^2}$ для 1, слева - для 2.

акцепторных свойств заместителя в фенильном ядре ариламина с другой стороны, возрастание электроноакцепторных свойств заместителей R_1 и R_2 в бифункциональном катализаторе

$R_1R_2P \begin{smallmatrix} =O \\ \diagdown \\ OH \end{smallmatrix}$ ведет к увеличению, как k_A , так и k_A/k_O (см. табл. 2). Обращает на себя внимание высокая интенсивность каталитического действия фосфиновых кислот в исследуемых реакциях. Так, значение k_A/k_O для дифенилфосфиновой кислоты в реакции бензоилфторида с м-нитроанилином превышает 10 миллионов.

Влияние заместителей в молекуле ариламина (табл. 1) и в молекуле фосфорсодержащего катализатора (табл. 2) удовлетворительно описывается соответственно соотношениями Гаммета - Тафта и Тафта :

$$\lg k_{A(R)} = (1,56 \pm 0,02) - (3,10 \pm 0,05)\sigma^o \quad (3)$$

$$S = 0,02 ; N = 4 ; r = 0,999$$

$$\lg k_{A(R_1R_2)} = (-0,38 \pm 0,03) + (0,84 \pm 0,04)\Sigma\sigma^* \quad (4)$$

$$S = 0,04 ; N = 3 ; r = 0,999$$

Вычисленные значения постоянных чувствительности для рассматриваемых каталитических реакций к изменению структуры ариламина ($\rho^o = -3,10$) и кислотного катализатора ($\rho^* = 0,84$) практически совпадают с рядом таковых, полученных для реакций бензоилгалогенидов с ариламинами, катализируемых уксусной кислотой ($\rho^o = 2,72 - 2,98$ [2]) и каталитической реакции уксусного ангидрида с м-хлоранилином в присутствии различных фосфиновых и карбоновых кислот ($\rho^* = 0,79$ [1]). Совпадение корреляционных параметров для обоих рядов кислот в указанных процессах, а также обнаруженная в настоящей работе ожидаемая высокая каталитическая активность фосфиновых кислот, по-видимому, свидетельствует об одностороннем бифункциональном механизме катализа рассматриваемыми кислотами, суть которого отражает приведенная выше схема.

Л и т е р а т у р а .

1. Л.М.Литвиненко, Г.Д.Тицкий, О.П.Степко, ДАН СССР , 202, 1127 (1972).
2. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, Г.В.Семенюк, Укр. хим. ж., 35, 278 (1969).
3. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, Л.П.Курченко, Реакц. способн. орг. соед., 6, 832 (1969).
4. Л.М.Литвиненко, Д.М.Александрова, Н.И.Пилжк, Укр. хим. ж., 25, 81 (1959).
5. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, ЖОХ, 32, 2290 (1962).
6. Г.В.Семенюк, Н.М.Олейник, Л.М.Литвиненко, Реакц. способн. орг. соед., 4, 760 (1967).
7. Л.М.Литвиненко, Г.Д.Тицкий, О.П.Степко, Н.Ф.Кирпенко, ЖОХ, 43, 1794 (1973).
8. G.M.Kosolapoff, R. M.Watson, J. Am. Chem. Soc., 73, 4101 (1951).
9. H.Christol, C.Marty, Compt. rend. Acad. Sci., C 262, 1722 (1966).
10. K.Moedritzer, J. Am. Chem. Soc., 83, 4381 (1961).
11. G.M.Kosolapoff, R.F. Struck, J. Chem. Soc., 1959, 3950.
12. Г.Д.Тицкий, О.П.Степко, Л.М.Литвиненко, ЖОрХ, 9, 2341 (1973).
13. D.F.Peppard, J.F.Ferraro, J. Inorg. and Nucl. Chem., 7, 231 (1958).
14. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, Укр. хим.ж., 32, 174 (1966).
15. Л.М.Литвиненко, Г.Д.Тицкий, И.В.Шпанько, ЖОрХ, 8, 1007 (1972).

Bifunctional Catalysis with Phosphinic
Acids in Reactions of Benzoyl Fluoride
with Primary Aryl Amines

L.M. Litvinenko, G.D. Titsky, and
O.P. Stepko

Donetsk Branch of Physical Organic Chemistry of
L.V. Pissarshevsky Institute of Physical Chem-
istry; A.S. of the Ukrainian S.S.R., Donetsk;
Donetsk State University, Donetsk

Received November 2, 1973

S u m m a r y

Kinetics of acylation of aniline and its meta-derivatives with benzoyl fluoride in the presence of additives, such as n-dibutyl-, methyl-phenyl-, and diphenyl-phosphinic acid, in the benzene solution at 25°C was studied. The catalytic activity of phosphinic acids was characterized by the k_A values ($l^2/mol.^2sec.$) calculated by Eq.(2)(see the Russian text). The k_A values (see Tables 1 and 2) as well as the values of k_A/k_0 (k_0 in $l/mol.sec$ is the rate constant of non-catalytic reaction) taken as a measure of the intensity of catalytic activity, indicates an extraordinary high catalytic activity of phosphinic acids in the studied series of reactions. Thus, e.g. for the reaction of benzoyl fluoride with m-nitroaniline in case of diphenyl phosphinic acid the ratio k_A/k_0 amounts to 10,230,000.

The effect of the substituent in the arylamine molecule and in that of the catalyser can satisfactorily be described with the Hammett-Taft (Eq.(3)) and the Taft (Eq.(4)) equations, respectively. The ρ^0 and ρ^* values are comparable with those for carboxylic acids studied previously. A bifunctional mechanism for the catalysis with phosphinic acids in the reactions studied was suggested.

УФ-СПЕКТРЫ АРИЛСУЛЬФОНОВЫХ ЭФИРОВ ЗАМЕЩЕННЫХ
БЕНЗОИНОВ

С.Н.Семенова, Л.П.Дементьева, Т.И.Темникова

Ленинградский Государственный Университет

Поступило 12 ноября 1973 г.

Показано, что УФ-спектры арилсульфоновых эфиров замещенных бензоинов $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{COSH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{Y}$ -п,м могут рассматриваться как результат наложения спектров соответствующих дезоксибензоинов $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{COSH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ и метиловых эфиров арилсульфоновых кислот. Использование корреляционных уравнений позволяет предсказать частоту, характеризующую максимум полосы поглощения бензоильной группировки.

Арилсульфоновые эфиры спиртов широко используются в качестве удобных моделей для изучения роли уходящей группы в реакциях нуклеофильного замещения. Поэтому представляет интерес изучение спектрального поведения этих соединений для нахождения метода доказательства их строения и идентификации. Как показано ранее ^I характеристические полосы в ИК- и ПМР-спектрах арилсульфоновых эфиров замещенных бензоинов мало меняются при введении различных заместителей в бензоильную и арилсульфонатную группы и могут служить только для обнаружения соединений этого класса - арилсульфоновых эфиров кетоспиртов. С целью нахождения индивидуальной характеристики каждого соединения и возможности его идентификации были исследованы электронные спектры. Оказалось, что УФ-спектры спиртовых растворов соединений (I-XVIII) отличаются числом максимумов поглощения и их положением.

$\text{п-ХС}_6\text{Н}_4\text{СОСН(С}_6\text{Н}_5\text{)О}_3\text{СС}_6\text{Н}_4\text{У-п, м}$ (I-XVIII)
 $\text{X} = \text{H, CH}_3, \text{CH}_3\text{O, Cl, Bz; Y} = \text{H, п-CH}_3, \text{п-CH}_3\text{O, п-Cl, м-Cl.}$

Для правильного отнесения полос были сняты электронные спектры метиловых эфиров арилсульфокислот:

$\text{п-УС}_6\text{Н}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ (XIX-XXII) $\text{Y} = \text{H, CH}_3, \text{CH}_3\text{O, Bz}$;
 и замещенных дезоксибензоинов:

$\text{п-ХС}_6\text{Н}_4\text{СОСН}_2\text{С}_6\text{Н}_5$ (XXIII-XXVII) $\text{X} = \text{H, CH}_3, \text{CH}_3\text{O, Cl, Bz.}$

В спектре метилового эфира бензолсульфокислоты присутствуют первичные и вторичные полосы бензольного кольца, положение которых характерно для спектров производных бензола с электроноакцепторными заместителями². Как показано нами, при введении в п-положение бензолсульфокислоты различных заместителей наблюдается небольшой сдвиг первичной полосы в длинноволновую область в соответствии с электронодонорным характером вводимых групп; одновременно увеличивается интенсивность полос. На рис. I представлен вид, а в табл. I длины волн и коэффициенты экстинкции, характеризующие эти спектры.

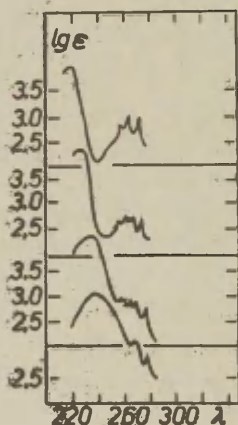


Рис. I.
 УФ-спектры растворов в абс.
 этиловом спирте метиловых
 эфиров арилсульфокислот
 $\text{п-УС}_6\text{Н}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$:
 1 - $\text{Y}=\text{H}$, 2 - $\text{Y}=\text{CH}_3$,
 3 - $\text{Y}=\text{Bz}$, 4 - $\text{Y}=\text{CH}_3\text{O}$.

УФ-спектры спиртовых растворов дезоксибензоинов заметно отличаются от спектров арилсульфоновых эфиров. Поло-

Таблица I

УФ-спектры метиловых эфиров арилсульфокислот
 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_3$ в абс. этиловом спирте. Исследуемая
 концентрация $8 \cdot 10^{-5}$ – $8 \cdot 10^{-4}$ М.

Соединение	λ	ϵ (lg ϵ)	
		Первичн. бенз. полоса	Вторичн. бенз. полоса
XIX	H	218.5 (3.96)	253–272 (2.61–3.03)
XX	CH_3	225 (4.09)	256–273 (2.66–2.76)
XXI	C_2H_5	235 (4.17)	258.5–276.5 (2.74–2.92)
XXII	CH_3O	241 (4.19)	267–277.5 (2.88–3.15)

са 200 нм бензола в электронных спектрах кетонов смещается в район 240 нм и характеризует уже сопряженную систему $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C=O}$ ³. При введении заместителей в бензоильную группировку батохромный эффект проявляется в еще большей степени. В связи с этим вторичная бензольная полоса часто оказывается либо совсем замаскированной более интенсивной первичной полосой (особенно при введении сильных донорных групп), либо наблюдается перегиб на левом плече интенсивного максимума первичной полосы, как в спектре самого дезоксибензоина (XXIII). Кроме того для спектров этих соединений характерно появление малоинтенсивной полосы поглощения в области 320 нм, относящейся к $n \rightarrow \pi^*$ переходу электронов в карбонильной группе. Длины волн и коэффициенты экстинкции, характеризующие обсуждаемые спектры, приведены в табл.2, а на рис.2—вид спектров соединений XXIII–XXII.

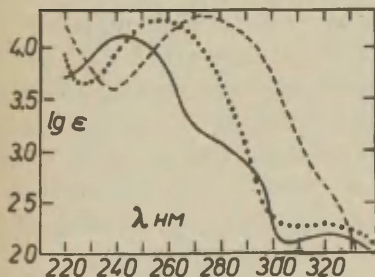


Рис. 2.
 УФ-спектры растворов в абс. этиловом спирте дезоксибензоина (I), p -бромдезоксибензоина (2) и p -метоксибензоина (3).

Таблица 2

УФ-спектры замещенных дезоксибензоинов
 $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{SOONHC}_6\text{H}_5$. Исследуемая концентрация $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ М.

Соединение	X	λ нм ($\lg \varepsilon$)		
		Первичная бензольная полоса		Полоса поглощения C=O группы в спирте
		в циклогексане	в спирте	
XXIII	H	241 (4.10)	244.5 (4.14)	323 (2.21)
XXIV	CH ₃	252.5 (4.20)	255 (4.15)	319 (2.29)
XXV	Cl	254 (4.21)	253 (4.19)	323 (2.24)
XXVI	Br	257 (4.25)	258 (4.30)	317 (2.32)
XXVII	CH ₃ O	270 (4.25)	275.5 (4.31)	—

На основании приведенных данных нетрудно объяснить различный вид УФ-спектров арилсульфоновых эфиров замещенных бензоинов. Поскольку бензольные кольца в этих соединениях значительно удалены друг от друга и не сопряжены, можно предположить, что вид спектра будет определяться простым наложением спектров дезоксибензоинов и эфиров арилсульфокислот. Действительно, в спектре соединения II (X=H, Y=CH₃) имеются две полосы поглощения с λ_{max} 229 и 250 нм — первичные бензольные полосы от тозилатной и бензоильной группировок соответственно. Они несколько смещены в сторону больших длин волн по сравнению со спектрами модельных соединений. Вид этого и ряда других спектров приведен на рис. 3 (для наглядности используются координаты λ -D). Такая картина будет наблюдаться в тех случаях, когда максимумы основных полос поглощения заметно различаются в спектрах модельных соединений. В спектре соединения III (X=H, Y=Cl) полосы перекрываются и наблюдается лишь максимум более интенсивной бензоильной полосы поглощения — 253 нм (рис. 3, спектр 3). Часто затруднительно определить на основании спектра точное значение длины волны первичной бензольной полосы поглощения арилсульфонатной группировки, так как она лежит в районе поглощения карбонильной группы

($n \rightarrow \sigma^*$ переход) и самого растворителя (рис. 3, спектр 4). В табл. 3 приведены значения λ и $\lg \epsilon$ только для четко выраженных полос. В связи с этим у нас нет возможности сделать какой либо вывод о влиянии заместителей на положение этой полосы.

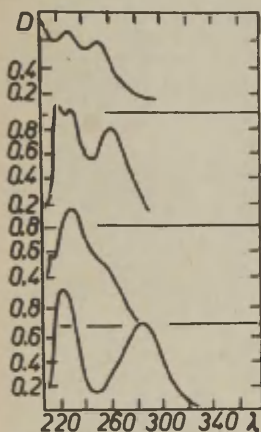


Рис.3

УФ-спектры растворов в абс. этиловом спирте арилсульфоновых эфиров замещенных бензоинов: I- II ($X=H$, $Y=CH_3$),
2 - I ($X=CH_3$, $Y=Cl$),
3 - III ($X=H$, $Y=Cl$),
4 - III ($X=CH_3O$, $Y=CH_3$).

Из данных табл. 3 очевидно, что наблюдается постоянство значений λ_{max} бензоильной группы для различных арилсульфоновых эфиров при одном и том же X . Это свидетельствует о почти полном отсутствии влияния остатка арилсульфокислоты на эту спектральную характеристику и позволяет с помощью корреляционного уравнения предсказать ее значение независимо от природы Y . Изменение частоты поглощения первичной бензоильной полосы в спектрах замещенных дезоксибензоинов оказалось прямопропорциональным значению спектроскопических констант заместителей⁴, предложенных ранее для корреляции указанной спектральной характеристики в спектрах производных бензола. Согласно анализу этих констант⁵ эффект сопряжения играет решающую роль в изменении данной полосы поглощения. Корреляционные уравнения имеют следующий вид:

(I) спиртовые растворы арилсульфоновых эфиров бензоинов

$$\nu_{\lambda}(\text{см}^{-1}) = (39930 \pm 30) - (8790 \pm 100) \sigma_R^+ \quad \rho = 0.999, s = 50.$$

Таблица 3

УФ-спектры арилсульфоновых эфиров замещенных бензоинов
 $\text{p-XC}_6\text{H}_4\text{COCH(C}_6\text{H}_5)_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{Y-p, м.}$ Исследуемые концентрации
 $4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ в абс. этиловом спирте.

Сое- дине- ние	X	Y	Первичные бензольные полосы λ нм ($\lg \epsilon$)	
			Az CO	Az SO ₂
I	H	H	251 (4.16)	—
II	H	p-CH ₃	250 (4.17)	229 (4.23)
III	H	p-Cl	253 (3.99)	233 (4.23)
IV	CH ₃	H	261 (4.31)	—
V	CH ₃	p-CH ₃	260 (4.20)	—
VI	CH ₃	p-Cl	260.5 (4.27)	230.5 (4.36)
VII	CH ₃ O	H	288 (4.28)	—
VIII	CH ₃ O	p-CH ₃	287 (4.20)	—
IX	CH ₃ O	p-Cl	286 (4.25)	—
X	Cl	H	259 (4.13)	—
XI	Cl	p-Cl	259.5 (4.21)	—
XII	Bz	H	263 (4.25)	—
XIII	Bz	p-CH ₃	264.5 (4.25)	—
XIV	Bz	p-Cl	263.5 (4.27)	—
XV	H	p-CH ₃ O	246 (4.41)	—
XVI	CH ₃ O	m-Cl	285 (4.27)	—
XVII	H	m-Cl	251 (4.06)	—
XVIII	Cl	m-Cl	258 (4.08)	—

(2) спиртовые растворы замещенных дезоксибензоинов

$$\lambda_{\text{х}}(\text{см}^{-1}) = (40720 \pm 140) - (7810 \pm 460) \phi_{\text{R}}^+, \quad \tau = 0.995, \quad \delta = 200;$$

(3) циклогексановые растворы замещенных дезоксибензоинов

$$\lambda_{\text{х}}(\text{см}^{-1}) = (41230 \pm 190) - (7980 \pm 640) \phi_{\text{R}}^+, \quad \tau = 0.991, \quad \delta = 250.$$

С помощью этих уравнений можно с достаточной точностью предсказать значение $\lambda_{\text{х}}$ для других аналогичных соединений, а близкие значения констант чувствительности в уравнениях (2) и (3) позволяют рассматривать влияние заместителей на положение полос вне зависимости от раство-

ржителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры снимались на приборе Retkin-Elmez 402, ширина щели 25μ . Для съемки использовались только свежеприготовленные растворы в абс. этиловом спирте. Специальными опытами показана воспроизводимость спектров в течение 1-2 часов.

Синтез и очистка соединений описаны в I.

Авторы выражают благодарность за помощь при обсуждении полученных результатов Свердловской О.В.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.Н.Семенова, Л.П.Дементьева, Л.М.Морозова, Е.В.Васильева, Т.И.Темникова, ЖОрХ, 8, 2120 (1972).
2. Н.А.Валяшко, Ф.Ф.Чешко, Сборник статей по общей химии АН СССР, I, 584 (1953).
3. Absorption spectra in ultraviolet and visible region, ed. L.Lang, Budapest, 2, 219 (1961).
4. J.E.Bloor, D.B.Copley, Chem. and Ind., 526, 1960.
5. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, изд. Университета в Ростове-на-Дону, 1966, стр.438.

UV Spectra of Arylsulfonic Esters of
Substituted Benzoin

S.N. Semenova, L.P. Dementieva and
T.I. Temnikova

Leningrad State University, Leningrad

Received November 12, 1973

S u m m a r y

It has been shown that UV-spectra of the arylsulfonic esters of the substituted benzoin of the general formula $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{Y-p,m}$ can be considered as the result of the superposition of spectra of corresponding deoxybenzoin, $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, and methyl esters of arylsulfonic acids, $p,m\text{-YC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$. The correlation equations allow to predict the frequency of the maximum of the absorption band of the benzoyl group.

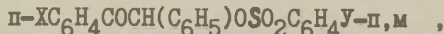
ФОРМОЛИЗ АРИДСУЛЬФОНОВЫХ ЭФИРОВ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОИНОВ.

С.Н.Семенова, Л.П.Дементьева, Т.И.Темникова

Ленинградский Государственный Университет

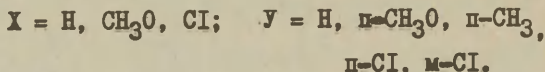
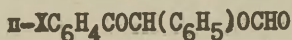
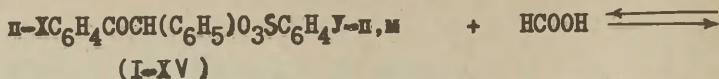
Поступило 12 ноября 1973 г.

Исследована кинетика формолиза 15 арилсульфо-
вых эфиров п-замещенных бензоинов



где X = H, CH₃O, Cl, Y = H, п-CH₃O, п-CH₃, п-Cl, м-Cl. Отмечено резкое выпадение п-метоксибензолсульфоновых эфиров из обычной зависимости $\lg k - \sigma^\circ$. Показано, что чувствительность к смене заместителя в арилсульфонатной группировке не меняется при варьировании заместителя в бензойной группе. Полученные результаты объяснены с точки зрения S_N1-механизма протекания процесса.

Ранее было показано ¹, что арилсульфоновые эфиры замещенных бензоинов п-ХС₆H₄COCH(C₆H₅)OSO₂C₆H₄У-п,м являются удобными объектами для изучения влияния уходящей группы в реакциях нуклеофильного замещения различных типов. Они достаточно легко сольволизуются и вступают в реакции с сильными нуклеофилами типа метилат- или фенолат-анионов, ароматическими аминами. При этом имеется возможность использовать набор уходящих групп, которые отличаются только различным распределением электронной плотности в арилсульфонатной группировке. Настоящая статья посвящена результатам кинетического исследования формолиза соединений (I-XV):



Ранее было установлено ¹, что реакция протекает количественно и в одном направлении. Контроль за ходом процесса осуществлялся кондуктометрическим методом. Константы скорости вычислялись по формуле ²:

$$k = \frac{2.303}{\Delta t} \lg \frac{x_2 - x_1}{x_3 - x_2}$$

где x_1, x_2, x_3 - проводимости реакционной смеси во время t_1, t_2, t_3 , причем $\Delta t = t_2 - t_1 = t_3 - t_2$. Полученные величины вместе со среднеквадратичными ошибками и параметры активации, рассчитанные по уравнению Аррениуса, приведены в табл. I.

Мы полагали, что сольволиз арилсульфоновых эфиров замещенных бензоинов, являющихся вторичными субстратами, в муравьиной кислоте, обладающей сильными электрофильными свойствами и высокой ионизирующей способностью, протекает по S_N1 -механизму. Это предположение подтверждается, во-первых, тем, что процесс ускоряется с введением электронодонорного заместителя в p -положение бензоильной группы. Во-вторых, сольволиз этих соединений в метиловом спирте - растворителе с высокими нуклеофильными свойствами, идет значительно медленнее, чем в муравьиной кислоте ¹. В третьих, формолиз соответствующих бромидов - бромдезоксibenзоинов, в указанных условиях не происходит. Следовательно, отношение $k_{\text{ROTs}}/k_{\text{RBr}}$ в нашем случае достаточно велико, что, по мнению Гофмана ², означает преобладание степени разрыва старой связи над образованием новой в

Таблица I

Константы скорости и параметры активации формолиза арилсульфоновых эфиров замещенных бензоинов $\text{п-ХС}_6\text{H}_4\text{COCH(C}_6\text{H}_5)_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{Y-п,м}$

Соединение	X	Y	$k \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$			ΔH^\ddagger ккал/моль	ΔS^\ddagger э.е.
			30°	40°	50°		
I	H	п-CH ₃ O	1.34 ± 0.03	5.10 ± 0.09	17.1 ± 0.1	24.1 ± 0.2	+3.5 ± 0.7
II	H	п-CH ₃	2.80 ± 0.08	9.65 ± 0.06	31.7 ± 0.4	23.0 ± 0.3	+1.0 ± 0.1
III	H	H	4.45 ± 0.1	14.9 ± 0.07	48 ± 0.9	22.5 ± 0.3	+0.4 ± 0.9
IV	H	п-Cl	9.4 ± 0.1	30.0 ± 0.5	92 ± 2	21.5 ± 0.2	-1.3 ± 0.8
V	H	м-Cl	14.0 ± 0.3	44.5 ± 1	125 ± 2	20.7 ± 0.3	-3.4 ± 0.8
VI	Cl	п-CH ₃ O	1.05 ± 0.02	4.0 ± 0.09	13.2 ± 0.3	24.0 ± 0.3	+2.5 ± 0.9
VII	Cl	п-CH ₃	2.10 ± 0.04	7.4 ± 0.2	24.4 ± 1	23.3 ± 0.3	+1.6 ± 0.9
VIII	Cl	H	3.57 ± 0.07	12.5 ± 0.4	39.1 ± 0.6	22.7 ± 0.2	+0.5 ± 0.8
IX	Cl	п-Cl	7.3 ± 0.15	24.4 ± 0.7	72.0 ± 1.5	21.6 ± 0.3	-1.5 ± 0.9
X	Cl	м-Cl	11.5 ± 0.07	35.5 ± 0.9	110 ± 3	21.3 ± 0.3	-1.6 ± 0.9
XI	CH ₃ O	п-CH ₃ O	2.74 ± 0.09	10.8 ± 0.2	23.9 ± 0.4	23.9 ± 0.4	+4 ± 2
XII	CH ₃ O	п-CH ₃	6.5 ± 0.2	22.6 ± 0.7	71.5 ± 1	22.7 ± 0.3	+1.8 ± 1
XIII	CH ₃ O	H	10.8 ± 0.2	33.6 ± 0.8	113 ± 3	22.2 ± 0.3	+1.2 ± 1
XIV	CH ₃ O	п-Cl	21.1 ± 0.6	69.3 ± 1	198 ± 2	21.1 ± 0.3	-1.0 ± 0.9
XV	CH ₃ O	м-Cl	32.0 ± 0.8	99.5 ± 1.5	281 ± 3	20.5 ± 0.3	-2.3 ± 0.8

в переходном состоянии.

По своим численным значениям полученные величины энергии активации довольно велики и характерны для процессов сольволиза арилсульфоновых эфиров простых спиртов³. Суммарная потеря энтропии при образовании переходного состояния, как правило, невелика. Если рассматривать изменение параметров активации процесса формолиза в ряду исследуемых соединений, то можно отметить, что энтальпия активации уменьшается при переходе к соединениям с лучшей уходящей группой, хотя эти различия и невелики.

Скорость реакции, как следовало ожидать, увеличивается с введением электроноакцепторных заместителей в арилсульфонатную группировку. Для характеристики реакционной способности арилсульфоновых эфиров чаще всего используются в качестве постоянных заместителей константы Тафта — σ^0 ^{4,5}. На рис. I представлена зависимость $\lg k$ скорости формолиза арилсульфоновых эфиров п-хлорбензоина при различных температурах от σ^0 -констант^х. Наблюдается

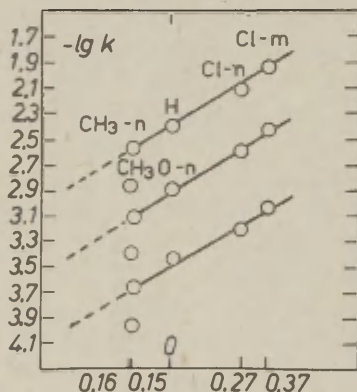


Рис. I. Зависимость $\lg k$ от σ^0 -констант для формолиза арилсульфоновых эфиров п-хлорбензоина при 30°, 40°, 50°.

* К сожалению, нам не удалось синтезировать производных пара- и мета-нитробензолсульфокислот. Серебряные соли этих кислот не взаимодействуют с α -бромдезоксibenзоином в ацетонитриле, что, по-видимому, связано с низкой нуклеофильностью соответствующих анионов.

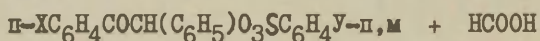
заметное выпадение точек, соответствующих *p*-метоксибензолсульфоновому эфиру. Следовательно, наряду с индукционным механизмом передачи влияния через группу SO_2 следует учитывать некоторое взаимодействие по типу сопряжения. Причем необходимо отметить, что метоксипроизводные реагируют даже медленнее, чем следовало бы ожидать из значения ρ -константы Гаммета. (Ограниченное число членов в серии не дает нам возможности применить двухпараметровое корреляционное уравнение.) Такое поведение *p*-метоксибензолсульфопроизводных известно в литературе. В качестве примера можно привести этанолиз 2-пентилового эфира *p*-метоксибензолсульфокислоты⁶. Эту же аномалию наблюдал Рогне при изучении реакции арилсульфохлоридов с аминами⁷. Он объяснил этот факт повышенной стабилизацией исходного состояния за счет сопряжения $\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ -группы и вакантных d -орбит атома серы. Поскольку в нашем случае процесс имеет $\text{S}_\text{N}1$ -характер, т.е. довольно велика степень разрыва связи с уходящей группой в переходном состоянии, то этот фактор должен оказывать существенное влияние на скорость формолиза. Кроме того резкое понижение скорости реакции при введении метокси-группы указывает, что протонизация CH_3O -группы муравьиной кислотой в нашем случае отсутствует или по крайней мере незначительна.

Для того, чтобы иметь возможность количественно сравнивать чувствительность к смене уходящей группы в различных сериях, мы воспользовались (табл. 2) предложением Рогне об использовании величины $\rho_{\text{CH}_3\text{O}}$ равной 0.45 для отражения реакционной способности производных *p*-метоксибензолсульфокислоты. При этом для других заместителей он применял ρ -константы Гаммета⁷. Из данных табл. 2 следует, что такая корреляция хотя и является формальной, но может служить более надежным инструментом для сравнения различных серий, нежели отношение констант.

Согласно многочисленным литературным данным о реакциях арилсульфоновых эфиров простых и непредельных спиртов $\text{R O}_3\text{SAr}$ ^{5,8,9,10} чувствительность к смене заместителя в арилсульфонатной группировке, как правило, мало зависит от

Таблица 2

Параметры корреляции реакционной способности арил-сульфоновых эфиров бензойна, п-метоксибензойна и п-хлорбензойна уравнением Гаммета:



X	t°	lg k _o	ρ	z	s
H	30	3.23 ± 0.01	1.25 ± 0.03	0.999	0.02
	40	2.80 ± 0.01	1.16 ± 0.04	0.998	0.03
	50	2.30 ± 0.01	1.07 ± 0.03	0.999	0.02
Cl	30	3.43 ± 0.01	1.28 ± 0.04	0.998	0.03
	40	2.89 ± 0.01	1.18 ± 0.04	0.998	0.03
	50	2.40 ± 0.01	1.13 ± 0.04	0.998	0.02
CH ₃ O	30	2.97 ± 0.003	1.30 ± 0.01	0.999	0.01
	40	2.44 ± 0.004	1.18 ± 0.01	0.999	0.01
	50	1.96 ± 0.004	1.12 ± 0.01	0.999	0.01

строения и действующего основания; значительно более заметно влияние среды. В нашем случае, предполагая, что формолиз протекает со значительной степенью разрыва связи с уходящей группой в переходном состоянии, мы ожидали довольно большого значения реакционной константы. Однако, как следует из данных табл. 2 полученные величины ρ не превышают 1.3. Видимо это связано с интенсивной сольватацией муравьиной кислотой реакционного центра в переходном состоянии.

Обращает на себя внимание почти полное отсутствие влияния заместителя в бензоильной группе на чувствительность к смене уходящей группы при достаточно большом значении ρ. Для ответа на вопрос связано ли это только

с большим удалением вводимого заместителя от реакционного центра или определяется свойствами арилсульфонатной группы и растворителя требуются дополнительные экспериментальные данные.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и очистка соединений II-IV, VII-IX, XI-XIV описаны в ^I. Другие арилсульфоновые эфиры были синтезированы аналогичным образом и имеют следующие характеристики: I, X = H, Y = *p*-CH₃O. Т.пл. 118-119 (капилляр). Найдено %: C 65.90, 65.96; H 4.95, 4.84. C₂₁H₁₈O₅S. Вычислено %: C 65.95; H 4.73.

, X = H, Y = *m*-Cl. Т.пл. 141.5-142.5 (блок). Найдено %: C 61.93, 62.38; H 3.42, 3.70. C₂₀H₁₅ClO₄S. Вычислено %: C 62.09; H 3.91.

I, X = Cl, Y = *p*-CH₃O. Т.пл. 133-134° (капилляр). Найдено %: C 60.61, 60.69; H 4.41, 4.35. C₂₁H₁₇ClO₅S. Вычислено %: C 60.50; H 4.08.

X, X = Cl, Y = *m*-Cl. Т.пл. 124-125° (блок). Найдено %: C 56.95, 56.98; H 3.72, 3.68. C₂₀H₁₄Cl₂O₄S. Вычислено %: C 57.02; H 3.35.

XI, X = CH₃O, Y = *p*-CH₃O. Т.пл. 155-156° (блок). Найдено %: C 63.96, 63.89; H 5.11, 4.91. C₂₂H₂₀O₆S. Вычислено %: C 64.06; H 4.89.

X, X = CH₃O, Y = *m*-Cl. Т.пл. 114-115° (блок). Найдено %: C 60.46, 60.52; H 4.17, 4.40. C₂₁H₁₇ClO₅S. Вычислено %: C 60.50; H 4.08.

Муравьиная кислота марки "ХЧ" абсолютировалась кипячением с борным ангидридом в течение 8 часов и перегонялась на эффективной колонке. Физические константы дистиллата соответствовали литературным: т.кип. 99.5-100°, n_D^{20} 1.3655, d_4^{20} 1.2300; по данным ^{II} т.кип. 100.6, n_D^{20} 1.3650, d_4^{20} 1.2322.

Методика потенциометрических измерений описана в ^I.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.Н.Семенова, Л.П.Дементьева, Л.М.Морозова, Е.В.Васильева, Т.И.Темникова, *ЖОрХ*, 8, 2120 (1972).
2. N.M.Hoffmann, *J. Chem. Soc.*, 1965, 6753.
3. J.B.Hune, R.E.Robertson, *Can. j. Chem.*, 34, 863 (1956).
4. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, *ЖОХ*, 36, 1517 (1966).
5. Р.В.Сендега, Р.В.Визгерт, М.К.Михалевич, *Реакц. способн. орг. соед.*, 7, 512 (1970).
6. A.K.Colter, R.D.Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3289 (1962).
7. O.Rogne, *J. Chem. Soc.*, (B) 1971, 1334.
8. Р.В.Визгерт, Р.В.Сендега, *Реакц. способн. орг. соед.*, 5, 362, 511 (1968).
9. Р.В.Сендега, М.К.Михалевич, Р.В.Визгерт, *Реакц. способн. орг. соед.*, 8, 153 (1971).
10. R.E.Robertson, *Can. j. Chem.*, 31, 589 (1953).
11. В.В.Герцев, Я.Я.Макаров-Землянский, *ЖПХ*, 43, 1633 (1970).

Formolysis of Arylsulfonic Esters of Substituted Benzoin

S.N. Semenova, L.P. Dementieva, and T.I. Temnikova
Leningrad State University, Leningrad

Received November 12, 1973

S u m m a r y

Kinetics of formolysis of 15 arylsulfonic esters of p-substituted benzoin of general formula $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{COCH(C}_6\text{H}_5)_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{Y-p,m}$ have been investigated by conductometric method (see Table 1). It has been observed that p-methoxybenzenesulfonic esters drop out of usual dependence, $\lg k$ vs. σ . It has been shown that the sensitivity to substituent change at arylsulfonic group is not changed while changing the substituent at benzoyl group. The results obtained are explained from the point of view of S_N1 mechanism of the process.

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ДИГИДРОПИРИДАЗИНО [4,5-в] ИНДОЛОВ

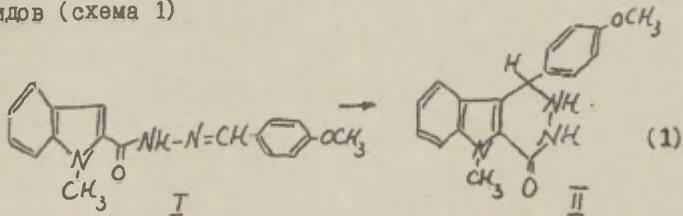
Н.А.Коган, А.И.Балагурова, М.И.Власова

Ленинградский химико-фармацевтический институт,
Ленинград, П-22, ул.проф.Попова, д.14

Поступило 12 ноября 1973 г.

Методом УФ-спектроскопии исследована кинетика неизвестной ранее циклизации 1-метил-2-индоилгидразона анисового альдегида в 1-(п-метоксифенил)-1,2-дигидро-5-метилпиридазино [4,5-в] индо-лон-4. Установлен внутримолекулярный характер реакции и роль кислотного катализа.

Гетероциклическая система, содержащая конденсированные индольное и пиридазиновое кольца - азааналог карболина, привлекает значительное внимание исследователей ¹⁻⁶. Следует отметить, что синтез названной системы осуществляется, главным образом, действием гидразина на эфиры 3-ацилиндол-2-карбоновой кислоты. Нами предложен новый метод синтеза этих соединений, а именно - внутримолекулярной циклизацией 2-индоилгидразонов ароматических альдегидов (схема 1)



В реакцию вступают производные ароматических альдегидов, имеющих электронодонорные или слабые электроноакцепторные заместители. Производные нитробензальдегидов в реакцию не вступают. В индольном фрагменте дезактивирующее влияние оказывают такие заместители, как 1-ацетил или 5-карбокси. Реакция протекает в спиртовом растворе в широком интервале температур от 20 до 135° и катализируется кислотами. Выхода количественные.

Механизм, по которому осуществляется данная реакция, не представлялся ясным. С одной стороны, как полагают в работе ⁷, может иметь место гидролиз (1) с выделением альдегида и последующая электрофильная атака альдегидом 3-го положения индола, приводящая после отщепления воды к конечному пиридазину [4,5-в]индолу (П). С другой стороны, известно, что индолы способны алкилироваться по 3-му положению азометинами в кислой среде ⁸. Присутствие в исходной молекуле (1) азометинового фрагмента делало весьма вероятной внутримолекулярную циклизацию, также приводящую к П.

Для исключения первого механизма мы проводили опыты, добавляя в реакционный раствор другой альдегид, например п-хлорбензальдегид, и ожидали появления хлора в продуктах реакции. Полученное в ряде экспериментов отсутствие хлора или других "меченых" групп (например, 2,4-дихлорбензальдегида) позволило сделать однозначный вывод об отсутствии заметного гидролиза и, одновременно, об отсутствии обмена бензильдиазонового радикала в исходном 2-индолигидразоне.

Для доказательства второго - внутримолекулярного механизма циклизации, мы исследовали кинетику реакции. Определение концентраций исходного (C_1) и конечного (C_{II}) продуктов оказалось удобным измерять на УФ-спектрофотометре. Длинная цепь сопряжения в гидразоне (1) дает интенсивный максимум в области 326 нм, который исчезает в циклическом гидразиде (П). Последний имеет экстинкцию и положение максимума такое же, как и гидразид индол-2-карбоновой кислоты - $\lambda_{max} = 300 \text{ нм}$ ($\epsilon = 1,6 \cdot 10^4$).

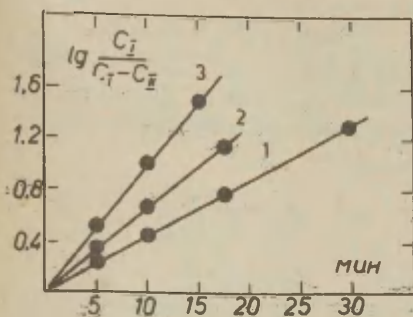


Рис.1. Анаморфоза реакции (1) для 23° (1), 29° (2) и 34° (3), концентрация HCl везде $0,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{г-м}}{\text{л}}$.

Удовлетворительная линейность зависимости $\lg \frac{C_1}{C_1 - C_{\Pi}} = f(\tau)$

при различных температурах, представленна на рис.1, овиде - тельствует о подчинимости скорости реакции уравнению пер - вого порядка.

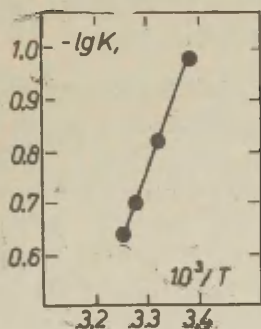


Рис.2. Зависимость $\lg K, = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для реак - ции (1).

Из рис.2 следует также удовлетворительная подчини - мость уравнению Аррениуса. Температурная зависимость кон - станты скорости реакции выражается как

$$K_1 = 3900 e^{-\frac{9800}{1,98 \cdot T}} \text{ мин}^{-1}$$

Термодинамические константы равновесия исходное соеди - нение \rightleftharpoons переходный комплекс составляют $\Delta F^\ddagger = 20,940$ ккал, $\Delta H^\ddagger = 9320$ ккал, $\Delta S^\ddagger = -39$ ант.ед. Низкая величина сте - рического фактора и большое отрицательное значение энтро - пии активации указывают на высокие ориентационные требова -

ния, предъявляемые к взаимодействующим группам - азометиновому и β -углеродному атому индольного цикла. Такое положение вызывается стремлением боковой цепи (1) сохранить линейную структуру, благоприятствующую наибольшей степени сопряжения. Катализирующее влияние кислоты на скорость реакции объясняется протонизацией азометинового фрагмента, усиливающей его электрофильность.

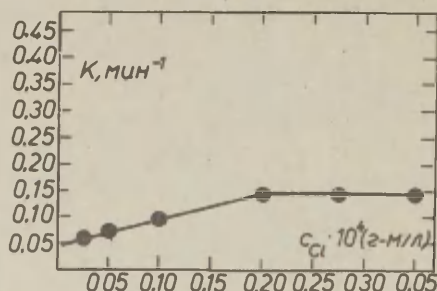


Рис.3. Зависимость константы скорости реакции (K_1) от концентрации HCl в этаноле при 29° .

Как следует из рис.3, с повышением концентрации кислоты увеличивается доля протонированной формы гидразона (1), а начиная с концентрации HCl $0,2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{г-м}}{\text{л}}$ весь гидразон (1) находится в протонированном состоянии, и поэтому дальнейшее повышение концентрации кислоты не влияет на скорость реакции. Экстраполяция наклонного участка (рис.3) до $C_{HCl} = 0$, дает константу скорости некатализируемой реакции $K_0 = 0,05 \text{ мин}^{-1}$. Кажущаяся константа скорости второго порядка определяется из соотношения:

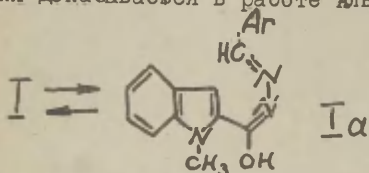
$$K_2 = \frac{K_1}{C_{HCl}} = \frac{0,15}{0,2 \cdot 10^{-4}} = 0,75 \cdot 10^4 \frac{\text{л} \cdot \text{мин}}{\text{г} \cdot \text{м}}$$

Таким образом, общая скорость реакции (1) выражается уравнением

$$W = K_0 C_1 (1 - \alpha) + K_2 C_1 \cdot C_{HCl} \alpha \quad (2),$$

где α - доля протонированной формы гидразона 1.

Благоприятная взаимная ориентация взаимодействующих групп может быть реализована в переходном состоянии близком по строению таутомеру 1а. Существование приведенного равновесия доказывается в работе Альвареса с сотр.⁹. Нами иссле-



довались УФ-спектры как гидразидов индол-2-карбоновых кислот ($\lambda_{max}=300\pm 3$ нм) так и их бензилиде-

новых производных строения 1. Установлено, что хромофоры и $Ar-C=N-$ являются не изолированными, о чем свидетельствует bathochromное смещение λ_{max} до 320–360 нм, а сопряженными в соответствии со структурой 1а. Влияние заместителя в альдегидном фрагменте на положение λ_{max} представлено на рис. 4 в виде функции $\Delta\nu = \rho\sigma$. Удовлетвори-

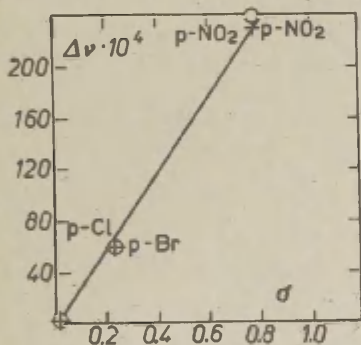


Рис. 4. Зависимость в этаноле для 2-индоилгидразонов (о) и 1-метил-2-индоилгидразонов (+) ароматических альдегидов при 20°.

тельная корреляция ($\Gamma = 0,98$) и высокое значение величины $\rho = 0,298 \cdot 10^{-4}$ говорит о значительной чувствительности π -электронной системы к влиянию заместителей, что указывает на существование сопряженной системы 1а. При этом наличие заместителя у пиррольного кольца не влияет на характер передачи электронного эффекта заместителя в альдегидном фрагменте. Таким образом, внутримолекулярная циклизация протекает через переходный комплекс, в котором атомы образующегося

пиридазинового кольца лежат в одной плоскости с индольным циклом, в соответствии с высоким значением $\Delta S^\ddagger = -39$ энтр. ед.

Экспериментальная часть

К спиртовому раствору (1) добавляли $0,025 + 0,40$ мл спиртового раствора HCl концентрации $0,8 \frac{\text{г-м}}{\text{л}}$, что создавало концентрацию HCl в растворе $0,02 + 0,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{г-м}}{\text{л}}$. Время отсчитывали с момента добавления кислоты. Термостатирование велось с точностью $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Оптическая плотность раствора определялась при λ_{max} гидразона (326 нм). Кивета сравнения содержала все компоненты, кроме гидразона 1. Константы скорости определялись при 20+90% конверсии. Приведенные константы скорости представляют собой средние значения из трех параллельных опытов. Среднее отклонение от среднего значения из трех опытов составляет 10%. Температурная зависимость (рис.2) определялась при концентрации HCl $0,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{г-м}}{\text{л}}$. Для расчетов использовались следующие значения экстинций.

$$\epsilon_1^{326} = 6,9 \cdot 10^4 \quad \epsilon_{\text{II}}^{326} = 0,55 \cdot 10^4$$

$$\text{Изобестическая точка} \quad \epsilon^{316} = 4,2 \cdot 10^4$$

Литература

1. H. King, E. Stiller *J. Chem. Soc.* 466, 1937.
2. R. Harradance, F. Lions. *J. Proc. Roy. Soc. N.S. Wells* 72, 221 (1939). *C.A.* 33, 6838 (1939).
3. Н.Н.Суворов, Ж.Д.Овчинникова *ЖОХ*, 31, 2333 (1961).
4. J. Thesing, C.H. Willersinn *Chem. Ber.* 89, 1195 (1956).
5. P. Keberle, *Gazz. Chim. Ital.* 93, 238 (1963).
6. A. Nantka-Namirski, *Acta Pol. pharm.* 1972, 29, № 1, 7.
7. Н.Н.Новикова, И.Д.Силенко, Н.Ф.Куцова, В.А.Загоревский, *ХГС*, 1973, № 7, 942.
8. Г.Н.Жунгиету, Б.П.Суханк, *ХГС* 1971, 1209.
9. A. Alemanu, M. Bernabe, C. Elorriaga, E.F. Alvarez M. Lora-Tamayo, O. Nieto. *Bull. Soc. 'Chim. France* 1966, 2846.

Kinetics of Formation of Dihydropyridazino- [4,5-b]- indols

N.A. Kogan, A.I. Balagurova and M.I. Vlassova
Leningrad Chem.Pharm. Institute

Received November 12, 1973

S u m m a r y

The formation kinetics of dihydropyridazino [4,5-b]-indols from benzalhydrazides of indol-2-carbonic acid (I) has been investigated for α 1-(p-methoxyphenyl)-1,2-dihydro-5-methylpyridazino [4,5-b]indol-4-one(II). The process was carried out in alcohol, saturated with HCl over the temperature range of 23-34°. Two possible mechanisms of reaction are suggested: (i) hydrolysis of I with following by the attack of 3-position of indole with aldehyde and then α cyclisation I \rightarrow II. The first has been excluded because of o-chloro- and 2,4-dichlorobenzaldehydes, which were added to the solution and were not included in II. The kinetics has been investigated to prove the second mechanism. The linear anamorphose has been obtained for 23°, 29°, and 34°C (see Fig.1) The temperature dependence of the rate constant is expressed as follows: $k_1 = 3900 e^{-9800/1.98 \cdot T} \text{ min}^{-1}$. The thermodynamic constants of equilibrium I \rightleftharpoons intermediates are: $\Delta F^\circ = -20940 \text{ cal}$, $\Delta H^\circ = 9320 \text{ cal}$, $\Delta S^\circ = 39 \text{ cal}$. The small value of the steric factor and the big negative entropy value show high α oriented demand for the interacting groups. The increase in the reaction rate with the increase in the HCl concentration take place as far as entire I became protonized (see Fig.3) The concentrations of I and II have been determined UV-spectrophotometrically at $\lambda = 326 \text{ nm}$

($\xi_I = 1.08 \cdot 10^4$; $\xi_{II} = 1,65 \cdot 10^4$). The reaction rate expressed by Eq.(2), where k_0 is the rate constant for noncatalysed reaction, α is a part of I in protonized form. The existence of equilibrium $I \rightleftharpoons I\alpha$ was proved by the correlation $\Delta\nu = \rho\delta$ (see Fig.4), where $\Delta\nu$ is $\nu_I - \nu_H$ for 2-indoylhydrazones of aromatic aldehydes in the UV-spectrum.

КОРРЕЛЯЦИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ АНИЛИДОВ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ И СУЛЬФОКИСЛОТ ОТ СТРОЕНИЯ

Н.П.Лушина, А.Г.Громаковская

Куйбышевский политехнический институт
имени В.В.Куйбышева, г.Куйбышев

Поступило 12 ноября 1973 г.

Систематизировано двадцать семь корреляционных уравнений кислотного гидролиза и диссоциации анилидов ароматических карбоновых и сульфокислот. Влияние природы исследованных растворителей на pK_a арилсульфанилидов слабее полярно-пространственных эффектов заместителей. Кислотный гидролиз арилсульфанилидов, замещенных в ядре арилсульфокислоты, характеризуется наиболее высокими значениями констант реакции.

Изучена кинетика гидролиза бензанилидов в водно-спиртовых растворах КОН. Изменение концентрации анилидов во времени подчиняется уравнению мономолекулярной реакции. Доминирующее значение в реакциях гидролиза и диссоциации ариланилидов имеет индукционный эффект заместителей. На основании кинетического исследования реакции предложена схема механизма щелочного гидролиза замещенных бензанилидов. Лимитирующей стадией является распад активированных комплексов, которые могут содержать равное количество молекул воды и спирта.

кинетику гидролиза ариланилидов в литературе не рассматривалась.

В настоящем сообщении поставлена цель выяснить наличие /или отсутствие/ корреляций: 1/ между логарифмами констант кислотной диссоциации арилсульфанилидов и постоянными заместителей, 2/ между логарифмами констант скоростей кислотного гидролиза арилсульфанилидов и постоянными заместителей, а также определить роль структурных изменений в ядре ариламина при щелочном гидролизе бензанилидов. Объектами исследования выбраны анилиды реакционных серий — $C_6H_5SO_2HNAr_i$ (I), $C_6H_5NHO_2SAr_j$ (II), $C_6H_5NHO_2SC_6H_2R_1R_2R_3$ (III), $C_6H_5SO_2HNC_6H_3R_1R_2$ (IV), $C_6H_5CONNAr_i$ (V) где Ar — пара и мета-замещенное ароматическое ядро, а R_1 и R_3 — орто-заместители.

Результаты и их обсуждение

1. Корреляция между pK_a и σ° по экспериментальным данным работ 2,3,11,22/. Для исследованных анилидов арилсульфокислот / 1-1У/ между pK_a и σ° имеет место отличная корреляция/ $r = 0,978 + 0,998$; табл.1/.

Из данных табл.1 видно, что введение заместителей в ядра кислотного радикала и ариламина однонаправленно влияет на характер величины ρ : для всех соединений I-IV/ она является отрицательным параметром. Сила передачи влияния заместителей на азот иминогруппы для ароматических ядер в анилидах не одинакова. Константа реакции при замещений в ядре ариламина примерно в 2-2,5 раза превышает ρ в случае соединений с заместителями в ядре арилсульфокислоты. Более сильное действие заместителей для анилидов I на изменения pK_a по сравнению с соединениями II, очевидно, объясняется их пространственной близостью к нуклеофильному реакционному центру /азот/ в ядре ариламина и удаленностью замещаемых групп, расположенных в ядре кислотного радикала.

Линейные корреляции между pK_a и индукционными константами заместителей наблюдаются не только для пара- и

Таблица 1

Постоянные в корреляционных уравнениях
 $\rho K_a - \rho K_{a0} = \rho \cdot G$, характеризующих зави-
 симость ρK_a арилсульфанилидов от строения

Тем- пера- тура °C	Раство- ритель	ρK_a тер- модин. или кон- центр.	ρK_{a0}	Константа реакции (ρ)	Коэф. корре- ляции (γ)
$C_6H_5SO_2HNAr_1$ (I)					
20	72% эта- нол	термо- дин.	$10,56 \pm 0,06$	$-2,88 \pm 0,16$	-0,986
20	80% ме- тилцел- лозольв	кон- центр.	$9,85 \pm 0,05$	$-3,22 \pm 0,17$	-0,991
20	Вода	кон- центр.	$8,48 \pm 0,05$	$-2,92 \pm 0,15$	-0,990
$C_6H_5NHO_2SAr_1$ (II)					
20	72% эта- нол	термо- дин.	$10,52 \pm 0,10$	$-1,15 \pm 0,12$	-0,978
20	80% ме- тилцел- лозольв	кон- центр.	$10,45 \pm 0,03$	$-1,67 \pm 0,05$	-0,998
20	Вода	кон- центр.	$8,48 \pm 0,10$	$-1,20 \pm 0,12$	-0,979
$C_6H_5NHO_2SC_6H_4R_1R_2$ (III)					
20	72% эта- нол	термо- дин.	$10,44 \pm 0,05$	$-1,08 \pm 0,05$	-0,998
20	Вода	кон- центр.	$8,39 \pm 0,07$	$-1,12 \pm 0,08$	-0,996
$C_6H_5SO_2HNC_6H_4R_1R_2$ (IV)					
20	72% эта- нол	кон- центр.	$10,22 \pm 0,05$	$-2,14 \pm 0,10$	-0,996
20	Вода	кон- центр.	$8,34 \pm 0,00$	$-2,20 \pm 0,01$	-0,994

мета-замещенных /1,П/, но и для орто-производных /П₁,1У/. Наличие орто-заместителей как в ядре ариламина, так и в ядре кислотного радикала снижает константу реакции. При этом снижение ρ проявляется для ядра ариламина / $\Delta\rho=0,74$ в 72%-ном водном этаноле/ в большей мере, чем для ядра арилсульфокислоты / $\Delta\rho=0,07$ в 72%-ном водном этаноле/.

Менее существенным для кислотной диссоциации, нежели влияние заместителей, является эффект исследованных растворителей. Например, по влиянию на изменения абсолютной величины ρK_a растворители располагаются в ряд: вода-72%-ный водный этанол-80%-ный водный раствор метилцеллозольва. Эта последовательность согласуется с изменением диэлектрической проницаемости растворителей /80-37-29 соответственно/. Величины ρ в 72%-ном водном этиловом спирте и воде для анилидов 1-1У примерно одинаковы.

2. Корреляция между $\lg k$ и σ° по экспериментальным данным работ 14-16,20,21/. Корреляции между логарифмами констант скоростей гидролиза / $\lg k$ / и σ° наблюдаются у анилидов П-У /табл.2/. Отсюда следует, что доминирующую роль из эффектов заместителей в реакции кислотного гидролиза соединений П-У играет индукционная передача. Для анилидов 1 коэффициент корреляции лежит лишь около 0,9, т.е. практически корреляция $\lg k$ с σ° отсутствует. Отклонения имеют место в случае пара-метил-, метокси-, хлор- и бром-замещенных соединений. Это свидетельствует об участии полярного сопряжения заместителей в реакции кислотного гидролиза анилидов¹. Для бензанилидов У все экспериментальные точки, соответствующие пара- и мета-замещенным, лежат на прямой / $\lg k - \sigma^\circ$ / и только такая сильная электроноакцепторная группа как пара- NO_2 , вносящая значительный вклад в полярное сопряжение, выпадает. Ранее нами¹⁴ было высказано предположение, что мезомерное влияние в бензолсульфанилидах /1/ проявляется сильнее, чем в бензанилидах /У/.

В настоящей работе найденные корреляции с использованием

Таблица 2
Корреляционные параметры в уравнении
 $\lg k - \lg k_0 = \rho \cdot b$ для кислотного гидро-
лиза арилсульфанилидов

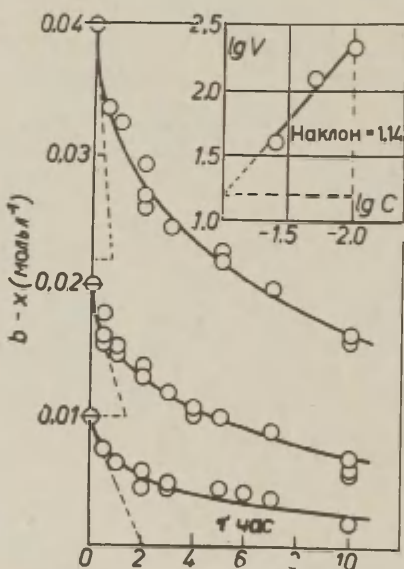
Тем- пера- тура, °C	Раство- ритель	Кор- рели- руем. велич.	$\lg k_0$	Константа реакции (ρ)	Средне- квадрат. отклоне- ние (S)	Коэффи- циент корреля- ции (r)
1	2	3	4		5	6
$C_6H_5NHO_2SAr_l(A) + H_2O(B) \xrightarrow{H^+} Ar_lSO_3H + C_6H_5NH_2$						
99	Этанол +вода	k_A	3,95	-0,923	0,44	-0,968
80	Этанол +вода	k_A	4,56	-1,00	0,12	-0,971
70	Этанол +вода	k_A	4,90	-1,01	0,10	-0,975
60	Этанол +вода	k_A	5,26	-1,01	0,11	-0,973
50	Этанол +вода	k_A	5,62	-1,03	0,12	-0,968
$C_6H_5SO_2HNAr_l(A) + H_2O(B) \xrightarrow{H^+} C_6H_5SO_3H + Ar_lNH_2$						
99	Этанол +вода	k_A	4,05	0,328	0,08	0,838
80	Этанол +вода	k_A	4,86	0,355	0,08	0,832
70	Этанол +вода	k_A	5,00	0,351	0,08	0,842
$C_6H_5COHNAr_l(A) + H_2O(B) \xrightarrow{H^+} C_6H_5COOH + Ar_lNH_2$						
80	Этанол +вода	k_A	5,42	0,409	0,07	0,902
70	Этанол +вода	k_A	5,85	0,412	0,05	0,940
$C_6H_5NHO_2SC_6H_4R_1R_2R_3(A) + H_2O(B) \xrightarrow{H^+} C_6H_5NH_2 + HO_2SC_6H_4R_1R_2R_3$						
99	Этанол +вода	k_A	4,18	-1,52	0,02	-0,992
80	Этанол +вода	k_A	4,82	-1,65	0,01	-0,995
70	Этанол +вода	k_A	5,15	-1,64	0,14	-0,993

1	2	3	4	5	6	
60	Этанол +вода	к _A	5,52	-1,63	0,11	-0,995
50	Этанол +вода	к _A	6,12	-1,62	0,12	-0,995
$C_6H_5SO_2HNC_6H_5R_1R_2(A) + H_2O(B) \xrightarrow{H^+} C_6H_5SO_3H + H_2NC_6H_5R_1R_2$						
99	Этанол +вода	к _A	4,02	-0,848	0,10	-0,966
80	Этанол +вода	к _A	4,65	-0,892	0,07	-0,984
70	Этанол +вода	к _A	4,95	-0,908	0,07	-0,986
60	Этанол +вода	к _A	5,32	-0,883	0,07	-0,983
50	Этанол +вода	к _A	5,68	-0,880	0,07	-0,984

дополнительного экспериментального материала для анилидов 1-У полностью подтверждают это предположение. При введении заместителей в любое положение ядра арилсульфокислоты /П,1П/ и в орто-положение ядра ариламина /1У/ константа реакции принимает отрицательное значение, тогда как пара-и мета-замещение в ядре ариламина /1,У/ обуславливает положительный характер ρ . Разные знаки ρ связаны с антибатностью влияния заместителей на скорость гидролиза арилсульфанилидов в зависимости от их расположения /ядро кислотного радикала или ариламина/, установленной в работе ¹⁵. Отрицательные значения ρ у анилидов 1У могут интерпретироваться аномальным поведением орто-заместителей в ядре ариламина ^{15,16}. Данные табл.2 показывают, что чувствительность реакции к замещению в ядре кислотного радикала выше чем в ядре ариламина примерно в три раза. С ростом температуры процесса величина ρ в большинстве случаев уменьшается. Относительно малые значения константы реакции у анилидов 1,У по сравнению с ρ для П-1У объясняются удаленностью заместителей от электрофильных реакционных

центров /атома серы в бензолсульфанилидах и углерода карбонильной группы в бензанилидах/.

3. Кинетика щелочного гидролиза бензанилидов У. Изменение концентрации бензанилидов во времени при данной концентрации гидроксида калия подчиняется уравнению реакции первого порядка. Константа скорости, вычисленная как псевдомономолекулярная, остается постоянной до полного гидролиза бензанилида в анилин и бензоат калия. На рисунке показано изменение концентрации незамещенного бензанилида во времени и зависимость логарифма скорости реакции от логарифма концентрации этого же соединения.



Применив дифференциальный метод ¹⁷, установили, что порядок реакции по бензанилиду равен 1,14. Константа скорости гидролиза бензанилида заметно меняет свое значение при варьировании концентрации KOH /табл.3/.

Таблица 3

Значения $k_{\text{эфф}}$ щелочного гидролиза бензанилида при 70°C в водно-спиртовых растворах с разной концентрацией КОН

% КОН по массе	10,3	14,8	18,8
$k_{\text{эфф}} \cdot 10^4 \text{сек}^{-1}$	0,183	0,267	0,344

К сожалению, зависимость константы скорости гидролиза от процентного содержания КОН изучена лишь в узком диапазоне концентраций щелочи, поскольку дальнейшее увеличение гидроокиси калия в системе вызывает ее расслаивание. В табл. 4 приведены измеренные $k_{\text{эфф}}$ исследованных анилидов. Ускоряющее влияние метоксильной группы и замедляющее влияние метильного радикала, а также более сильное влияние м-заместителей по сравнению с п-замещающими группами, могут свидетельствовать о доминирующем значении индукционного эффекта при щелочном гидролизе бензанилидов. По влиянию на скорость реакции бензоанизидиды располагаются в последовательности: $m\text{-OCH}_3 > o\text{-OCH}_3 > p\text{-OCH}_3$, которая идентична с порядком влияния положений электроноакцепторного заместителя /нитрогруппы/ в реакции диссоциации родственных по структуре анилидов бензолсульфокислоты¹⁹. Интерпретация этой закономерности позволяет предположить, что установленный порядок влияния метоксильных групп в ядре ариламина на скорость гидролиза обусловлен нарушением копланарности в орто-замещенных бензоанизидидах.

По температурной зависимости констант скорости были рассчитаны активационные параметры гидролиза

Эффективная константа скорости $k_{\text{эфф}}$ определена при каждой концентрации КОН из 16 опытов. Средняя погрешность оценивалась согласно работы¹⁸.

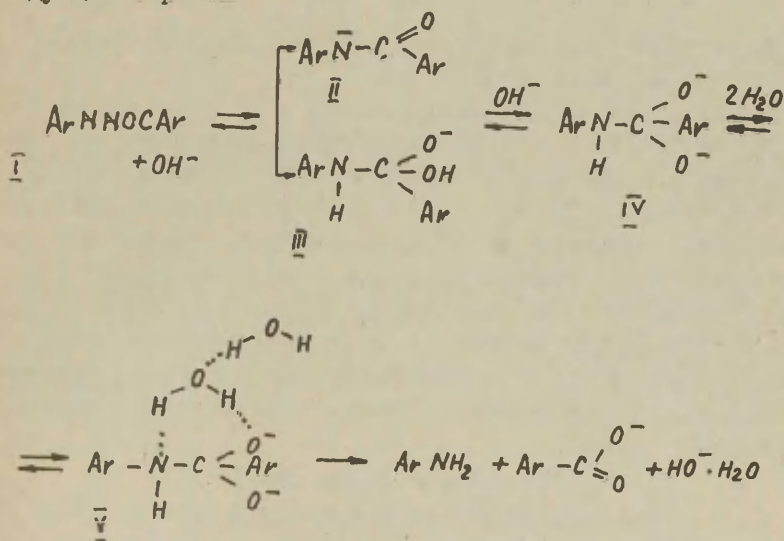
Таблица 4

Кинетические параметры щелочного гидролиза
анилидов бензойной кислоты $[KOH] = 18,8\%$,
 $[H_2O] = 38,5\%$ и $[C_2H_5OH] = 42,7\%$

Тем- пера- тура, °C	[BA], моль л	$k_{эфф} \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	$E_{эфф},$ ккал моль	Относ. скорос- ти ре- акции при 70°C	Относ. ΔS [‡] э.е.
Бензанилид					
70	0,0199	0,348±0,020	13,6	100	4,2 -41,5
55	0,399	0,344±0,020			
70	0,399	0,138±0,007			
Бензо-п-толуидид					
70	0,0200	0,316±0,016	13,9	91	4,4 -40,7
55	0,0200	0,124±0,015			
Бензо-о-толуидид					
70	0,0200	0,117±0,025	14,2	34	4,1 -42,1
55	0,0200	0,0452±0,020			
Бензо-м-толуидид					
70	0,0200	0,029±0,020	13,6	95	4,2 -41,7
55	0,0200	0,132±0,017			
Бензо-п-анизидид					
70	0,0191	0,500±0,019	14,1	144	4,7 -39,3
55	0,0191	0,194±0,016			
Бензо-о-анизидид					
70	0,0199	0,637±0,022	13,2	183	4,2 -41,5
55	0,0191	0,262±0,019			
Бензо-м-анизидид					
70	0,0200	1,380±0,018	13,7	396	4,9 -38,4
55	0,0200	0,551±0,017			
Бензо-м-нитроанилид					
70	0,0200	0,586±0,021	13,5	168	4,4 -40,4
55	0,0200	0,236±0,011			

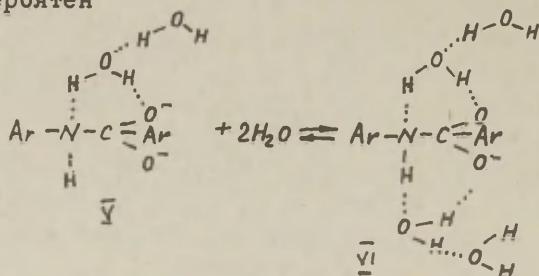
/табл.4/. $E_{a\text{эфф}}$ и $Lg PZ_{\text{эфф}}$ практически сохраняют постоянство при данной концентрации KOH /18,8% / и температурном интервале 55-70°C. Можно сделать предположение, что гидролиз контролируется изменением энтропии активации. Большие отрицательные величины $\Delta S^{\ddagger}_{\text{эфф}}$ /от -38,4 до -42,1 э.е./, повидимому, указывают на высокую полярность активированных комплексов.

Мы исследовали влияние концентрации воды /19,2-38,5% по массе / и этилового спирта /25,9-42,7% по массе / на изменение эффективной константы скорости бензанилида и установили, что $k_{\text{эфф}}$ изменяется обратно пропорционально с концентрацией воды и спирта. Используя данные работ¹⁰⁻¹² и наши кинетические результаты, гидролиз бензанилидов в водно-спиртовых растворах KOH можно представить следующим образом*



*С целью упрощения схемы участие спирта в ней опущено. Атака молекулой спирта дианионного комплекса IV аналогична атаке молекулой воды. В результате могут образоваться сольватные активированные комплексы смешанного типа, содержащие воду и спирт.

При высоких концентрациях воды и спирта происходит дальнейшая гидратация /сольватация/ дианионного комплекса У, в результате чего образуются мало реакционноспособные комплексы, которые могут содержать разное количество молекул воды и спирта; например, комплекс У1, распад которого на ариламин и арилкарбоновую кислоту менее вероятен



Отсюда понятно почему увеличение концентрации воды и спирта замедляет гидролиз.

Влияние исследованных заместителей в ядре ариламина на $k_{\text{гидр}}$ показывает, что лимитирующей стадией является распад активированного комплекса У. Введение нитрогруппы в м-положение ядра ариламина вызывает смещение электронной пары связи азот-углерод карбонила к азоту и тем самым облегчает разрыв этой связи. Метильная группа в ядре ариламина способствует сдвигу электронной пары связи азот-углерод карбонила к углероду и затрудняет расщепление связи $\text{N}-\text{C}$, т.е. замедляет гидролиз. Роль поляризации связей в реакциях гидролиза ариланилидов рассматривалась ранее¹⁹.

Экспериментальная часть

При корреляционных вычислениях использовали экспериментальные данные работ^{14-16, 18-22}, статистическую обработку проводили методом наименьших квадратов, параметры уравнений $\text{pK}_{\text{a}} - \text{pK}_{\text{a0}} = \rho \cdot \sigma$ и $\lg k - \lg k_0 = \rho \cdot \sigma$ рассчитывали на ЭВМ "Урал-2" по программе "СТАТ"²³.

Бензанилид и его изомерные метил- и метоксипроиз-

водные синтезированы путем взаимодействия хлористого бензоила с соответствующими ароматическими аминами. Очистка произведена многократной перекристаллизацией из этанола. Индивидуальность соединений доказана анализом на азот аминогруппы после полного гидролиза и дифференциально-термическим методом /ДТА/ по точкам максимального отклонения дифференциальной кривой T_m согласно работы ²⁴ /табл. 5/.

Таблица 5.

R в формуле	T, °C	T пл., °C по литератур. данным	Эмпирическая формула	Анализ на N, H, O, %	T _m ± 0,5°C, ДТА
$RC_6H_4NHOC_6H_5$					
H	163	163	25 $C_{15}H_{11}ON$	7,11 7,06	162
p- CH_3O	154	154	26 $C_{14}H_{13}O_2N$	6,17 6,25	159
m- CH_3O	105-106	105-106	26 $C_{14}H_{13}O_2N$	6,17 6,31	110
o- CH_3O	63	60	26 $C_{14}H_{13}O_2N$	6,17 6,42	65
p- CH_3	158	158	26 $C_{14}H_{13}ON$	6,64 6,70	154
m- CH_3	122	125	26 $C_{14}H_{13}ON$	6,64 6,61	112
o- CH_3	145-146	145-146	26 $C_{14}H_{13}ON$	6,64 6,54	148
m- NO_2	155	157	26 $C_{15}H_{10}O_3N_2$	5,79 5,83	152

Водно-спиртовой раствор гидроксида калия готовили растворением КОН марки х.ч. производства ГДР в бидистиллированной воде и добавлением этилового спирта, очищенного перегонкой над металлическим натрием. Весовые проценты КОН, воды и этанола во всех опытах были равны 18,8, 38,5 и 42,7%.

Методика кинетических измерений

Степень гидролиза измеряли потенциометрическим диазометрическим титрованием по нарастанию концентрации ароматического амина. В ампулу с приготовленным водно-спиртовым раствором гидроксида калия вносили навеску анилида /0,02-0,04 моль·л⁻¹/. После растворения навески

(БА) ампулу запаивали, помещали в термостат с температурой опыта и спустя пять минут начинали отсчет времени. Термостатирование осуществляли с точностью $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Через установленный интервал времени ампулу вынимали из термостата, резко охлаждали до 20°C и вскрывали. Гидролизат разбавляли ледяной водой и при энергичном перемешивании подкисляли водным раствором серной кислоты до слабо кислой реакции на конго для перевода образовавшегося в результате реакции амина в серноокислую соль согласно ^{16,22}. Реакционную смесь выпаривали досуха на водяной бане. Сухой остаток обрабатывали водой до объема 75 мл., подкисляли концентрированной соляной кислотой до pH менее 1 и оттитровывали 0,05 н раствором нитрита натрия в присутствии бромда калия при температурах, принятых при диазотметрических количественных измерениях ²⁷.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. O.Exner, Coll.Czech, Chem.Comm., 25, 1044 (1960).
2. A.Willi, Helv.chim.Acta., 39, 46 (1956).
3. Н.П.Лушина, Я.П.Беркман. Ж.общей химии, 32, 280 (1962).
4. G.Dauphin, A.Kergomard, H.Veschambre, Bull. Soc. chim., 9, 3396, 3404 (1967).
5. Pratt, Laski, J. Am. Chem. Soc., 78, 4310 (1956).
6. Orton, Bradfield, J. Am. Soc., 986 (1927).
7. Ч.Сьютер. Химия органических соединений серы. Изд-во "ИЛ", М. (1951).
8. R.S.Schreiber, R.Z.Shriner, J. Am. Chem. Soc., 56, 1618 (1934).
9. R.S.Schreiber, R.Z.Shriner, J. Am. Chem. Soc., 56, 114 (1934).
10. M.Z.Bender, R.D.Ginder, J. Am. Chem. Soc., 77, 348 (1955).
M.Z.Bender, R.D.Ginder, K.C.Kemp, J. Am. Chem. Soc., 76, 3348 (1957).
11. S.S.Biechler, R.W.Taft, J. Am. Chem. Soc., 79, 4927 (1957).
12. М.И.Винник, А.Х.Починян. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1, 1972, 39.

13. C. Cauzzo, U. Mazzúcato, A. Foffani, Atti Accad. Nazi. Zinzel, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 29, 348 (1960) C.A. 56, 12796, 1962
14. В.Л. Левашова, Н.П. Лушина, В.Ф. Мандюк. Ж. орг. химии, 4, 1846 (1968).
15. Я.П. Беркман, Н.П. Лушина. Укр. хим. ж., 26, 502- (1960).
16. Н.П. Лушина, В.Л. Левашова. Ж. общей химии, 33, 3625 (1963)
17. К. Лейдлер. Кинетика органических реакций. М., "Мир", 1966, стр. 25.
18. Н.П. Комарь. Ж. аналит. химии, 7, 325 (1952).
19. Н.П. Лушина, Я.П. Беркман. ЖОХ, 32, 280 (1962).
20. Я.П. Беркман, Н.П. Лушина. Укр. хим. ж., 24, 320 (1958).
21. В.Ф. Мандюк, Н.П. Лушина. Укр. хим. ж., 32, 607 (1966).
22. Н.П. Лушина, Я.П. Беркман. В сб. Доклады Львовск. политех. инст., 4, 24 (1960).
23. Ю.А. Кругляк, Г.Г. Дядюша, В.А. Куприевич, Л.М. Подольская, Г.И. Каган. Методы расчета электронной структуры и спектров молекул, "Наукова думка", Киев, 284 (1969).
24. Л.Г. Берг, В.П. Егунов. Ж. неорг. химии, 14, №3, 611 (1969).
25. К. Вейганд, Г. Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М., "Химия", стр. 483.
26. И. Хельброн, Г.М. Бэнбери. Словарь орг. свед., т. 3, М. (1949), 780; т. 1, 270, т. 2, 231.
27. Р.П. Ластовский, Ю.И. Вайнштейн. Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей. Изд. 3-е, М., Госхимиздат, 1958, стр. 143, 146.

Correlation Between Physico-chemical Constants
and Structure of Anilides of Aromatic Carboxylic
or Sulphonic Acids

N.P. Lushina and A.G. Gromakovskaya

V.V. Kuibyshev Polytechnic Institute,
Kuibyshev

Received November 12, 1973

S u m m a r y

Twenty-seven correlation equations for acid hydrolysis and dissociation of title compounds were systematized. The solvent influence on the pK_a values for aryl sulphonic-acid anilides was found to be weaker than the polar and steric effects of substituents. The acid hydrolysis of aryl sulphonic-acid anilides substituted in the nucleus of aryl sulphonic acid were characterized by higher values of the reaction constants.

Kinetics of hydrolysis of benzanilides in the aqueous ethanol solution of KOH was investigated. Changes in the concentrations of anilides by time were observed to follow the equation for monomolecular reaction. The inductive effect of substituents was found to play the main role in hydrolysis and dissociation of aryl anilides. On the basis of kinetic study a mechanism of the alkaline hydrolysis of substituted benzanilides was suggested. The splitting of activated complexes containing various number of the water and alcohol molecules turned out to be the rate-controlling step of the reaction.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ ОКИСИ ЭТИЛЕНА (ОЭ) И ОКИСИ ПРОПИЛЕНА (ОП) С ГАЛОИДНЫМИ СОЛЯМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ.

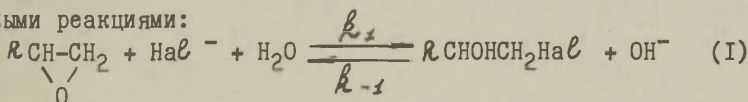
Б.Л.ВОРОБЬЕВ, А.Л.ШАПИРО.

Всесоюзный научно-исследовательский институт нефтехимических процессов-ВНИИНЕФТЕХИМ, Ленинград, С-94, Железнодорожный пр.40.

Поступило 20 ноября 1973 г.

Изучены равновесия реакций ОЭ и ОП с галоидными солями щелочных металлов в водных растворах в интервале температур 5-30°C. На основании полученных значений констант равновесия, а также констант скорости прямых реакций расчетным путем определены константы скорости и параметры активации обратных реакций (алкиленгалоидгидрин + OH⁻-ион).

Как уже отмечалось ранее^I, реакции ОЭ и ОП с галоидными солями щелочных металлов в водных растворах являются обратимыми реакциями:



где: R - H, CH₃
 NaX - Cl, Br, I.

Нами проведено исследование представленного равновесия.

С целью определения равновесных концентраций, термостатированные водные растворы галоидной соли и α-окиси сливали в реакционный сосуд и смесь выдерживали до прекращения увеличения концентрации OH⁻-ионов. Равновесную концентрацию OH⁻-ионов и, соответственно, алкиленгалоидгидрина определяли методом потенциометрического титрования раствором хлорной кислоты. Равновесные концентрации α-окиси и галоидного аниона рассчитывали из начальных условий и [OH⁻]_{eq}. Расчет констант равновесия осуществляли по уравнению (2):

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[RCHONCH_2Na]_{eq}[OH^-]_{eq}}{[R\underset{\text{O}}{\underset{|}{CH-CH_2}}]_{eq}[Na^+]_{eq}} \quad (2)$$

Значения K реакций ОП и ОЭ с галоидными солями представлены в таблицах 1 и 2. Там же приведены термодинамические параметры (ΔH° и ΔS°), рассчитанные по равновесным данным с использованием зависимости K от температуры (рис. 1), по уравнению Вант-Гоффа², в основе которого лежит предположение о постоянстве ΔH° и ΔS° в рассматриваемом температурном интервале. Изменение свободной энергии (ΔG°) определялось по уравнению $\Delta G^\circ = -2,3RT \lg K$. Как видно из представленных

Таблица 1.

Значения K , ΔH° , ΔS° и ΔG° реакций ОП с галоидными солями в водном растворе.

СОЛЬ	$K \cdot 10^5$					$-\Delta H^\circ$	$-\Delta S^\circ$	ΔG°
	5°C	10°C	15°C	25°C	30°C	ккал. моль ⁻¹	энтр. ед.	ккал. моль ⁻¹
KSe	3,10	2,96	2,82	2,59	2,48	1,47	25,8	6,24
KBr	0,581	0,560	0,539	0,502	0,448	1,19	28,1	7,21
KJ	9,35	7,94	6,79	5,04	4,36	5,02	36,5	5,86

Таблица 2.

Значения K , ΔH° , ΔS° и ΔG° реакций ОЭ с галоидными солями в водном растворе.

СОЛЬ	$K \cdot 10^5$					$-\Delta H^\circ$	$-\Delta S^\circ$	ΔG°
	5°C	10°C	15°C	25°C	30°C	ккал. моль ⁻¹	энтр. ед.	ккал. моль ⁻¹
KSe	67,0	59,1	52,3	41,7	37,4	3,93	28,7	4,60
KBr	10,4	9,27	8,32	6,78	6,15	3,52	30,8	5,68
KJ	169	139	115	79,8	67,1	6,21	35,0	4,21

Начальные концентрации: $[d\text{-окись}]_0 = [соли]_0 = 0,100 \text{ моль.л}^{-1}$.

Погрешности в определении: $K \pm 2\%$, $\Delta H^\circ \pm 0,3 \text{ ккал. моль}^{-1}$,

$\Delta S^\circ \pm 0,8 \text{ энтр. ед.}$, $\Delta G^\circ \pm 0,1 \text{ ккал. моль}^{-1}$.

термодинамических данных, реакция (I) протекает с выделением небольшого количества тепла (слабо экзотермическая) и понижение температуры благоприятствует протеканию такой реакции. Значение же ΔG° характеризует систему, в которой реакция в указанном направлении идет в незначительной степени.

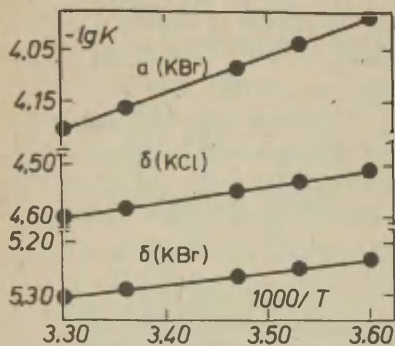


Таблица 3.

Значения K реакции ОЗ с Kce при различных начальных концентрациях реагентов.

$[O_3]_0$	$[Kce]_0$	$K_{25} \cdot 10^5$
0,100	0,100	41,7
0,200	0,100	41,5
0,100	0,050	42,5

Значения K реакции ОЗ с Kce при различных начальных концентрациях реагентов. При сравнении K реакций ОЗ и ОП с галоидными солями можно заметить, что K реакций ОЗ примерно в 20 раз больше соответствующих K реакций ОП. Так как константы скорости (k_1) этих реакций отличаются друг от друга примерно в 1,15 раза^{1,3} (ОЗ более реакционноспособна), то наблюдаемое изменение K определяется изменением k_{-1} при переходе от этилен- к пропиленгалоидгидринам.

Существенное влияние на величину K оказывает перемена реагирующего аниона. Так если K реакции с анионом ce^- принять за единицу, то значения K реакций с Br^- и I^- при 25°C будут следующими:

$$K_{ce^-} : K_{Br^-} : K_{I^-}$$

для ОЗ-- 1:0,163:1,92

для ОП-- 1:0,194:1,95

Рис. 1. Зависимость $lg K = f(1/T)$ для реакций ОЗ (а) и ОП (б) с галоидными солями.

На примере реакций ОЗ с Kce (табл. 3) показано, что K практически не зависит от начальных концентраций реагентов. При сравнении K реакций ОЗ и ОП с галоидными солями можно заметить, что K реакций ОЗ примерно в 20 раз больше соответствующих K реакций ОП. Так как константы скорости (k_1) этих реакций отличаются друг от друга при-

Подобное изменение K с переменной $NaCl^-$ нельзя объяснить влиянием $NaCl^-$ на k_I , т.к. последняя увеличивается по мере возрастания нуклеофильной активности анионов, т.е. $k_{1,Cl^-} < k_{1,Br^-} < k_{1,I^-}$. Следовательно, и в этом случае для объяснения найденной зависимости необходимо рассмотреть влияние уходящей группы на k_{-I} . Используя полученные значения K , ΔH° и ΔS° и значения k_1 , ΔH_1^\ddagger и ΔS_1^\ddagger для реакций ОП^I и ОЭ³, легко рассчитать k_{-I} , ΔH_{-I}^\ddagger , ΔS_{-I}^\ddagger , т.к.:

$$k_{-I} = \frac{k_1}{K} \quad (3)$$

$$\Delta H_{-I}^\ddagger = \Delta H_1^\ddagger - \Delta H^\circ, \quad \Delta S_{-I}^\ddagger = \Delta S_1^\ddagger - \Delta S^\circ \quad (4)$$

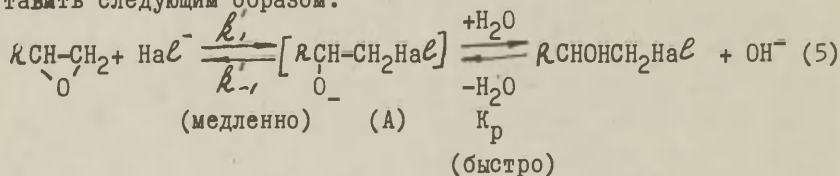
В таблице 4 приведены рассчитанные согласно уравнениям (3 и 4) значения k_{-I} , ΔH_{-I}^\ddagger и ΔS_{-I}^\ddagger .

Таблица 4.

Значения k_{-I} , ΔH_{-I}^\ddagger и ΔS_{-I}^\ddagger реакций этилен- и пропиленгаллоидгидринов с гидроксильными ионами в водных растворах.

Алкиленгаллоид-гидрин.	k_{-I} л.моль ⁻¹ .сек ⁻¹ (25°C)	ΔH_{-I}^\ddagger ккал.моль ⁻¹	ΔS_{-I}^\ddagger энтр.ед.
HOCH ₂ CH ₂ Br	0,412	21,3	11,0
HOCH ₂ CH ₂ I	0,412	21,6	11,9
HOCH ₂ CH ₂ Cl	0,010	22,0	8,2
CH ₃ CHONCH ₂ Br	4,56	19,2	9,0
CH ₃ CHONCH ₂ I	5,19	19,4	10,1
CH ₃ CHONCH ₂ Cl	0,153	19,3	2,5

Рассмотрим механизм исследуемого процесса. Принимая во внимание наши исследования по кинетике реакций ОП с $NaCl^-$ и работу Твигга с сотр.⁴ по изучению механизма реакции этиленхлоргидрина с OH^- -ионом, общую схему равновесия можно представить следующим образом:



На основании этого механизма можно записать, что $k_{-1} = k'_1$, в то время как k_{-1} представляет собой произведение двух констант K_p и k'_1 , т.е.

$$k_{-1} = K_p \cdot k'_1 \quad (6)$$

K_p зависит от кислотности алкилгалоидгидрина и возрастает с её увеличением. Следовательно, K_p максимальна у хлоргидринов. Величина k'_1 определяется скоростью внутримолекулярной циклизации аниона (А). На этой стадии сильно нуклеофильный отрицательный кислород осуществляет анхимерное содействие отщеплению галогена и образованию цикла. Так как для реакций пропиленгалоидгидринов k_{-1} выше соответствующих констант скорости реакций этиленгалоидгидринов, несмотря на обратную зависимость K_p , можно утверждать, что в случае пропиленгалоидгидрина эффект анхимерного ускорения будет существеннее из-за индуктивного эффекта CH_3 -группы.

Для определения влияния уходящей группы (NaCl) на реакционную способность аниона (А) необходимо рассчитать k_{-1} . Это можно сделать для реакций этиленгалоидгидринов, т.к. в этом случае есть возможность вычислить по уравнению (7) константы⁵ кислотной диссоциации этиленгалоидгидринов ($K_{\text{дисс.}}$), а, следовательно, и K_p по уравнению (8).

$$\lg K_{\text{дисс.}} = -15,9 + 1,426^* \quad (7)$$

$$K_p = \frac{K_{\text{дисс.}}}{K_{\text{H}}} \quad (8)$$

Значения k_{-1} находили из уравнения (6).

Таблица 5.

Значения $K_{\text{дисс.}}$ этиленгалоидгидринов и K_p и k_{-1} реакций этиленгалоидгидринов с OH^- -ионами. $t = 25^\circ\text{C}$.

	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}^{\text{ce}}$	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{I}$
$K_{\text{дисс.}}$	$3,89 \cdot 10^{-15}$	$3,31 \cdot 10^{-15}$	$2,04 \cdot 10^{-15}$
K_p	0,389	0,331	0,204
$k_{-1}, \text{сек}^{-1}$	0,0257	1,24	2,03

Как видно из табл.5 наибольшей реакционной способностью обладает анион (А) с $\text{Hal} = \text{I}$ и наименьшей с $\text{Hal} = \text{Cl}$. Это соответствует характеру изменения параметров уходящей группы (τ), значения которых имеются в литературе⁶. Однако коэффициент корреляции линейной зависимости $\lg k'_{-1} = f(\tau)$ (рис.2) невелик.

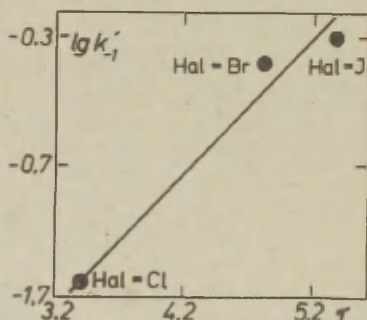


Рис.2. Зависимость $\lg k'_{-1} = f(\tau)$ для реакций этиленгалогидринов с OH^- -ионами при 25°C .

Литература.

1. Б.Л.Воробьев, А.Л.Шапиро, Т.Е.Жеско, этот сборник, 10, вып.35, 275, (1973)
2. С.Бенсон, Термохимическая кинетика, "МИР", М., 19, (1971)
3. A.Eastham and G.Latreuille, Canad.J.Chem., 30, 169 (1952).
4. G.Twigg, W.Wise, U.Lichtenstein, A.Philpotts, Trans.Faraday Soc., 48, 699 (1952).
5. Справочник химика, 2-е изд., т-3, "Химия", 1964.
6. В.А.Палым, "Основы количественной теории органических реакций", "Химия", Л., 1967, стр.278.

Investigation on Equilibrium of Reactions
of Ethylene Oxide or Propylene Oxide with
Halogenides of Alkali Metals in Aqueous
Solution

V. L. Vorobiov, and A. L. Shapiro

All-union Scientific Research Institute
of Petrochemical Processes, Leningrad

Received November 20, 1973

S u m m a r y

The equilibria of reactions of ethylene oxide or propylene oxide with halogenides of alkaline metals in aqueous solutions at the temperature range of 5-30°C were investigated. It was shown that the equilibria were very much shifted towards the initial compounds (see Tables 1 and 2 in the Russian text). The rate constants and activation parameters with HO^- ions were calculated. For the reactions of ethylene haloid hydrines a symmetrical relationship between the rate of intramolecular cyclization of the intermediate anion (A) in ethylene oxide and the parameters of the leaving group were found (see Fig. 2).

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ АЛКИЛЕНГАЛОИДГИДРИНОВ С СОЛЯМИ
УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ.

Б. Л. ВОРОБЬЁВ, Т. Е. ЖЕСКО, А. Л. ШАПИРО.

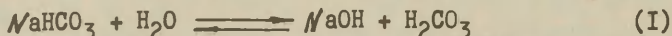
Всесоюзный научно-исследовательский институт нефтехимических процессов-ВНИИНЕФТЕХИМ, Ленинград, С-94, Железнодорожный пр.40.

Поступило 20 ноября 1973 г.

В настоящей работе в продолжение исследований¹ механизма синтеза гликолей из α -окисей через промежуточное образование алкиленкарбонатов (АК) изучена кинетика процесса взаимодействия алкиленгалоидгидринов (АГГ) с бикарбонатом натрия в разбавленном водном растворе. Предложен механизм взаимодействия АГГ с HCO_3^- -ионом и механизм катализируемого двууглекислыми ионами гидролиза АК.

В литературе практически полностью отсутствуют работы посвященные изучению кинетики рассматриваемого взаимодействия. Имеется лишь чисто качественное сообщение² относительно возможности получения этилен- и пропиленкарбонатов из этилен- и пропиленхлоргидринов и бикарбоната натрия.

Анализ продуктов исследуемого взаимодействия показал, что в реакционной среде наряду с АК присутствуют α -окись и алкиленгликоль (АГ). Окись олефина образуется в результате взаимодействия АГГ с гидроксильными ионами, наличие которых обусловлено гидролизом двууглекислой соли:



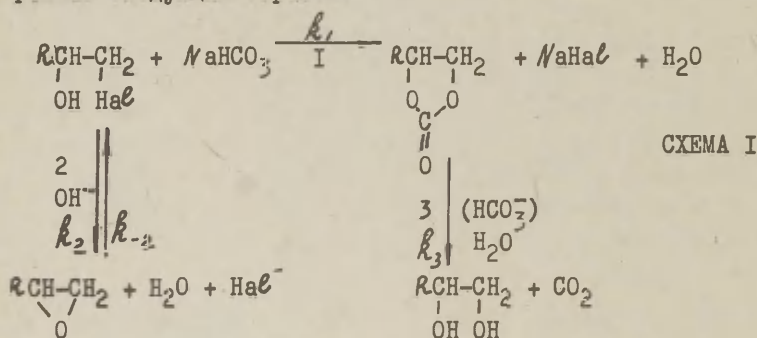
(рН реакционной смеси соответствует значению 8,35 и не зависит от концентрации двууглекислой соли³).

АГ теоретически может образовываться в результате:

- 1) нейтрального гидролиза АГГ,
- 2) гидролиза α -окиси,
- 3) гидролиза АК.

Однако специально поставленными опытами по выдерживанию водных растворов АГГ и Δ -окиси в условиях эксперимента было показано, что реакции I и 2 практически не реализуются. То же относится к реакции нейтрального гидролиза АК. Кроме того оказалось, что скорость катализируемого HCO_3^- -ионами гидролиза АК значительно превышает скорость гидролиза АК, катализируемого OH^- -ионами (из-за незначительной концентрации OH^- -ионов) и, следовательно, последней реакцией можно пренебречь.

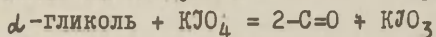
Таким образом схему исследуемого взаимодействия, являющегося сложным последовательно-параллельным процессом можно изобразить следующим образом:

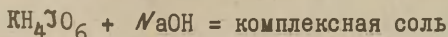
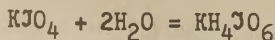


где: $R - \text{H}, \text{CH}_3$
 $\text{NaCl} - \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

Изучение кинетики проводилось методом образцов. Контроль за ходом протекания процесса осуществлялся по расходу исходных реагентов:

АГГ-титрование минерализованного галогена по методу Фольгарда, HCO_3^- -потенциометрическое титрование раствором соляной кислоты и по накоплению вторичного продукта процесса—АГ. Методика определения АГ была следующей. Анализируемый раствор после определения в нём HCO_3^- -ионов нагревали до кипения для удаления растворенной двуокиси углерода. После охлаждения раствора к нему приливали водный раствор KJO_4 и выдерживали, периодически встряхивая, 20 минут. Затем добавляли раствор NaOH до $\text{pH}=9,5-9,8$. Метод основан на следующих химических превращениях:





Зная расход щелочи на титрование образца и холостой пробы легко определить количество прореагировавшего KJO_4 , а, следовательно, и содержание АГ в образце. Нами было показано, что АК, α -окись, АГГ не мешают определению.

На рисунке I приведены кинетические кривые реакции этиленбромгидрина с двууглекислым ионом. Здесь же показана харак-

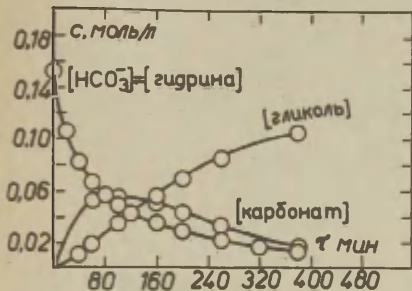


Рис. I. Кинетические кривые реакции этиленбромгидрина с HCO_3^- -ионом при $58,3^\circ\text{C}$.

терная для консекутивной реакции кривая этиленкарбоната, полученная расчетно (см. ниже).

Рассмотрим кинетическую модель процесса.

$$\frac{d[\text{HCO}_3^-]}{d\tau} = \frac{d[\text{АГГ}]}{d\tau} = -k_1[\text{АГГ}][\text{HCO}_3^-] - k_2[\text{АГГ}][\text{ОН}^-] =$$

$$= -\{k_1[\text{HCO}_3^-] + k_2[\text{ОН}^-]\}[\text{АГГ}] = -k_{\text{эксп.}}[\text{АГГ}] \quad (2)$$

$$\text{где: } k_{\text{эксп.}} = k_1[\text{HCO}_3^-] + k_2[\text{ОН}^-] \quad (3)$$

$$\frac{d[\text{АК}]}{d\tau} = k_1[\text{АГГ}][\text{HCO}_3^-] - k_3[\text{АК}] =$$

$$= k_1[\text{АГГ}][\text{HCO}_3^-] - k_3'[\text{АК}][\text{HCO}_3^-] \quad (4)$$

$$\frac{d[\text{АГ}]}{d\tau} = k_3[\text{АК}] = k_3'[\text{АК}][\text{HCO}_3^-] \quad (5)$$

Зная расход АГГ во времени по уравнению первого порядка находим $k_{\text{эксп.}}$ (согласно ур-ю 2). Далее, принимая во внимание значения k_2 , полученные нами ранее⁴ (т.к. $k_2 \gg k_{-2}$ ^{4,5} для упрощения расчета реакция 2 схемы I принимается необра-

тимой) и зная концентрацию гидроксильных ионов, т.к. pH раствора равно 8,35, рассчитываем k_1 по уравнению (6).

$$k_1 = \frac{k_{\text{эксп.}} - k_2[\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (6)$$

В таблице I в качестве примера приведен расчет $k_{\text{эксп.}}$ и k_1 реакции этиленбромгидрина с NaHCO_3 , а в таблице 2 представлены значения k_1 для других систем, полученные подобным образом. Исключение составляет только взаимодействие этилен-

Таблица I

Пример расчета $k_{\text{эксп.}}$ и k_1 реакции этиленбромгидрина (ЭБГ) с NaHCO_3 в водном растворе при 36,1°C.

Начальные концентрации: $[\text{ЭБГ}]_0 = 0,170$ моль.л⁻¹,
 $[\text{NaHCO}_3]_0 = 0,163$ моль.л⁻¹.

τ сек.	$[\text{ЭБГ}]$ моль.л ⁻¹	$[\text{NaHCO}_3]$ моль.л ⁻¹	$k_{\text{эксп.}} = \left(\frac{2,3}{\tau} \lg \frac{[\text{ЭБГ}]_0}{[\text{ЭБГ}]} \right) \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$	$\left\{ \frac{k_{\text{эксп.}}}{k_2[\text{OH}^-]} \right\} \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^4$
0	0,170	0,163	---	---	---
3600	0,155	0,148	2,62	2,33	1,57
9000	0,138	0,131	2,32	2,03	1,55
16200	0,119	0,112	2,20	1,91	1,70
19800	0,111	0,104	2,15	1,86	1,72
38300	0,090	0,083	1,66	1,37	1,65
70600	0,070	0,063	1,26	0,971	1,54

* в л.моль⁻¹.сек⁻¹

Ср. 1,62

Таким образом результат обработки можно записать в следующем виде: $k_1 = (1,62 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$ л.моль⁻¹сек⁻¹. (Указана средне-квadrатическая ошибка арифметического среднего).

хлоргидрина с HCO_3^- -ионом, т.к. в этом случае скорость побочной реакции (реакции образования окиси этилена) значительно меньше (примерно в 45 раз) скорости основной реакции, и поэтому k_1 рассчитывали по уравнению второго порядка относительно $[\text{АГГ}]$ и $[\text{HCO}_3^-]$.

Таблица 2.

Константы скорости и параметры активации реакций АГТ с NaHCO_3 .

Начальные концентрации: $[\text{АГТ}]_0 = [\text{NaHCO}_3]_0 = 0,165 \text{ моль.л}^{-1}$

АГТ	$(k_1 \pm 4\%) \cdot 10^4 \text{ л. моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$					ΔH^\ddagger	$-\Delta S^\ddagger$
	49°C	58°C	68°C	77,7°C	87°C	ккал. моль ⁻¹	энтр. ед.
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Ce}$	—	1,89	4,63	11,2	26,4	21,2	11,8
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Bz}$	6,65	20,5	57,3	129	1,62*	21,3	6,79
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{J}$	3,55	9,55	25,1	67,6	—	21,3	8,21
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Ce}$	—	2,64	7,59	25,1	65,0	23,8	3,41
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Bz}$	11,7	32,2	96,4	239	—	22,8	1,36

* $t = 36,1^\circ\text{C}$.

Погрешность в определении: $\Delta H^\ddagger \pm 0,5 \text{ ккал. моль}^{-1}$,
 $\Delta S^\ddagger \pm 1,1 \text{ энтр. ед.}$

Общий второй порядок реакции—первый по АГТ и первый по бикарбонату натрия—подтверждается постоянством k_1 во времени, а также независимостью k_1 от начальных концентраций реагентов (табл. 3).

Таблица 3.

Значения k_1 при различных начальных концентрациях реагентов.
 $t = 36,1^\circ\text{C}$.

$[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Bz}]_0$	$[\text{NaHCO}_3]_0$	$k_1 \cdot 10^4 \text{ л. моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$
0,170	0,163	1,62
0,340	0,163	1,62
0,170	0,350	1,66

Как уже отмечалось выше, гидролиз АК катализируется HCO_3^- -ионами, концентрация которых в растворе уменьшается по ходу реакции. Следовательно, $k_3 = f[\text{HCO}_3^-]$ и скорость этой реакции следует рассматривать в зависимости от $[\text{HCO}_3^-]$, как в уравнениях (4) и (5). В том случае, когда расходом АГТ по реакции 2 (схема I) можно пренебречь, что правомерно только для взаи-

модействия этиленхлоргидрина с HCO_3^- -ионом, $[\text{AK}]$ легко вычислить по изменению концентраций исходных реагентов. Тогда k_3 определяется численным интегрированием уравнения (5). Во всех остальных случаях необходимо учитывать реакцию 2 (схема I). Совместное решение уравнений (4) и (5) после соответствующих преобразований даёт:

$$[\text{AK}] = \int_0^{\tau} k_1 [\text{AGT}] [\text{HCO}_3^-] d\tau - [\text{AG}] \quad (7)$$

Подставляя это выражение в уравнение (5) получаем

$$\frac{d[\text{AG}]}{d\tau} = k_3' [\text{HCO}_3^-] \left\{ \int_0^{\tau} k_1 [\text{AGT}] [\text{HCO}_3^-] d\tau - [\text{AG}] \right\} \quad (8)$$

Обозначим $\int_0^{\tau} k_1 [\text{AGT}] [\text{HCO}_3^-] d\tau = A(\tau)$ (9)

Тогда: $\frac{d[\text{AG}]}{d\tau} = k_3' [\text{HCO}_3^-] \{ A(\tau) - [\text{AG}] \}$ (10)

и $[\text{AG}] = k_3' \int_0^{\tau} [\text{HCO}_3^-] \{ A(\tau) - [\text{AG}] \} d\tau$ (11)

Следовательно, $k_3' = \frac{[\text{AG}]}{\int_0^{\tau} [\text{HCO}_3^-] \{ A(\tau) - [\text{AG}] \} d\tau}$ (12)

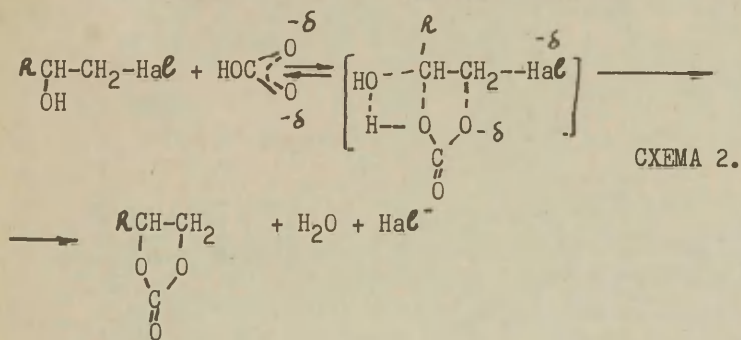
Численное интегрирование согласно уравнениям (9), (10) и (11) осуществлялось по стандартной программе на вычислительной машине "Проминь-2". В таблице 4 приведены рассчитанные вышеуказанным способом значения k_3 и параметры активации реакции 3.

Значения k_3' , ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger реакции гидролиза АК. Таблица 4
 $k_3' \cdot 10^3 \text{ л.моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$. ΔH^\ddagger - ккал.моль $^{-1}$, ΔS^\ddagger - энтр.ед.

Алкилен- карбонат.	$t^\circ\text{C}$					ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger
	49,0	58,0	68,0	77,7	87,0		
Этиленкарбонат	0,530	1,00	2,30	5,02	8,37	15,7	23,4
Пропиленкарбонат	---	0,816	1,62	3,07	5,40	14,6	28,5

Рассмотрим механизмы исследуемых реакций. Из литературы⁶ известно, что моноэфир гликоля и угольной кислоты ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}_2$) в экспериментальных условиях гидролизуеться с большой ско-

ростью в гликоль, а не циклизуется в этиленкарбонат. Это исключает возможность протекания реакции между АГГ и HCO_3^- -ионом по механизму, включающему прямое S_N2 -замещение галогена в АГГ двууглекислым ионом. Поэтому, учитывая вицинальное расположение реакционных центров в АГГ и возможность образования термодинамически устойчивого пятичленного цикла можно представить, что процесс образования АК протекает по синхронному двухцентровому механизму (схема 2).



Предлагаемая схема взаимодействия подтверждается результатами кинетических экспериментов. Действительно, большая реакционная способность пропиленгалоидгидринов по сравнению с соответствующими этиленгалоидгидринами (табл. 2) может быть обусловлена индуктивным влиянием CH_3 -группы. Обладая положительным индуктивным эффектом CH_3 -группа увеличивает электронную плотность на α и β -углеродных атомах молекулы пропиленгалоидгидрина, что приводит к ослаблению связи C-NaCl и к повышению основности кислородного атома. Последнее облегчает протонирование кислородного атома молекулы пропиленгалоидгидрина водородом двууглекислой соли и, следовательно, облегчает процесс выделения молекулы воды.

Меньшее значение k_1 реакции этилениодгидрина по сравнению с k_1 реакции этиленбромгидрина, видимо, связано со способностью уходящей группы (NaI^-) к сольватации растворителем. Энергия сольватации Br^- значительно выше, чем I^- и поэтому протонный растворитель оказывает большее влияние на процесс разрыва связи C-Br . Анализ полученных значений па-

раметров активации (табл.2) свидетельствует об энтропийном контроле порядка изменения скорости реакций как при переходе от этилен- к пропиленгалоидгидринам, так и при переходе от хлор- к бром- и иодгидринам.

Механизм гидролиза АК в присутствии HCO_3^- -иона, по-видимому, аналогичен механизму гидролиза в присутствии OH^- -иона.

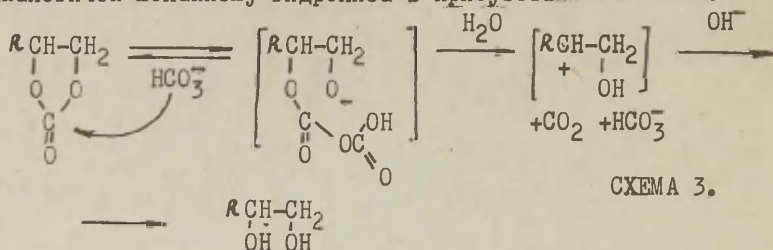


СХЕМА 3.

Литература.

1. Т.Е.Жеско, Г.Н.Мишенкова, В.С.Мощенко, И.С.Любовский, А.Л. Шапиро. Этот сборник, 10, 299, (1973).
2. Герм.пат.516 281, 1930г.
3. Ж.Фичини, Н.Ламбозо-Бадер, Ж.-К.Депезе, Основы физической химии, "Мир", М. 1972г. стр265.
4. Б.Л.Воробьев, А.Л.Шапиро, этот выпуск, стр. IIII.
5. Б.Л.Воробьев, А.Л.Шапиро, этот сборник, 10, 283, (1973).
6. I. Noring, A. Jensen and C. Faurholt, Acta Chem. Scand., 6, 404, (1952).
7. K. Kempa, W. Lee, J. Chem. Sec., 1959, 1576.

Kinetics and Mechanism of Reactions of Alkylene
Haloid Hydrines with Salts of Carbonic Acid

B.L. Vorobiov, T.E. Zhesko and A.L. Shapiro

All-union Scientific Research Institute of
Petrochemical Processes

Received November 20, 1973

S u m m a r y

Kinetics of the interaction of alkylene haloid hydrine with the HCO_3^- ion in aqueous solution was studied assuming the process to involve pathways parallel and in series with each other. It was shown that the formation of alkylene carbonate obeyed the first order relative to both the reactants. The rate constants calculated by Eq.(6) (see the Russian text) for the formation of alkylene carbonate as well as the activation parameters are presented in Table 2. The rate constants for the hydrolysis of the cyclic carbonate were calculated by Eq.(12). The latters as well as the activation parameter values are collected in Table 4. Under the conditions used in the experiments hydrolysis was catalyzed by the HCO_3^- ions and was of the first order relative to alkylene carbonate as well as to the catalyst. A simultaneous mechanism of two centres for the formation of alkylene carbonate was suggested (See Scheme 2) and the mechanism for its hydrolysis (see Scheme 3) discussed.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Том X. Вып. 4(38)

Декабрь 1973

На русском языке

Тартуский государственный университет

ЭССР, г.Тарту, ул. Клякооли, 18.

Ответственный редактор В.Пальм

Сдано в печать 4/III 1974 г. Бумага печатная №2,
30x42. I/4. Печ. листов 15,75 (условных 14,64).

Учетно-издат. листов 13,86. Тираж 800 экз.

МВ 02577. Зак. №296

Ротапринт ТГУ, ЭССР, г. Тарту, ул. Пялсони, 14.

Цена 1 руб.

Цена I руб.